

Tieftemperatur- Rasterkraftmikroskopie mit funktionalisierten Spitzen an einzelnen Adatomen



**Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät für Physik der
Universität Regensburg**

vorgelegt von
Ferdinand Huber

aus
Schierling

im Jahr 2018

Das Promotionsgesuch wurde am 27.06.2018 eingereicht.
Die Arbeit wurde von Prof. Dr. Franz J. Gießibl angeleitet.

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Klaus Richter*
Erstgutachter: Prof. Dr. Franz J. Gießibl*
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hubert Ebert†
weiterer Prüfer: Prof. Dr. Christian Schüller*

Das Promotionskolloquium fand am 08.02.2019 statt.

* Fakultät für Physik, Universität Regensburg

† Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie	5
2.2	Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie	7
2.3	Kombinierte Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie mit dem qPlus-Sensor	12
3	Experimenteller Aufbau	17
3.1	Das kombinierte Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop „LT2“	18
3.2	Probenpräparation	20
3.3	Spitzenpräparation und -funktionalisierung	24
4	Eingeschränkte Gültigkeit derzeitiger Kraftentfaltungsmethoden	29
4.1	Methoden der Kraftentfaltung	30
4.1.1	Sader-Jarvis-Methode	30
4.1.2	Matrixmethode	32
4.1.3	Vergleich der Sader-Jarvis- und Matrixmethode	33
4.2	Kraftentfaltung als Inversionsproblem	35
4.3	Wendepunkttest	41
4.3.1	Empirische Herleitung	41
4.3.2	Beispielanwendung auf Modellkraftgesetz	44
4.3.3	Beispielanwendung auf experimentelle Daten	49
5	Einzelne Adatome auf Kupfer(111)	55
5.1	Experimentelle und theoretische Methoden	56
5.1.1	Experimentelle Bestimmung des dreidimensionalen Kraftfelds	56
5.1.2	Probe Particle Model	60
5.1.3	Dichtefunktionaltheorie	64

5.2	Bestimmung des absoluten Abstands	67
5.2.1	Bisherige Abstandsbestimmung über Quantenpunktkontakt	67
5.2.2	Abstandsbestimmung über CO-CO-Gleichgewichtsabstand	69
5.2.3	Gemeinsame Abstandsreferenz für Experiment und Theorie	75
5.3	Ergebnisse	77
5.3.1	Silizium-Adatom	77
5.3.2	Kupfer-Adatom	84
5.3.3	Eisen-Adatom	91
5.3.4	Hybridisierung zwischen CO-Spitze und Adatom	99
6	Zusammenfassung	105
7	Publikationsliste	111
	Anhang	113
	Literatur	119

1 Einleitung

Die Rastertunnelmikroskopie [1] und Rasterkraftmikroskopie [2] haben sich in den letzten knapp 40 Jahren zu zwei sehr wichtigen Säulen der Nanotechnologie etabliert. Mit ihnen ist es heute möglich, nicht nur einzelne Atome und Moleküle abzubilden, sondern diese auch zu manipulieren und daraus nahezu nach Belieben Nanostrukturen aufzubauen, um physikalische und chemische Prozesse auf atomarer Skala verstehen zu helfen. Der entscheidende Schlüssel dazu ist ihre hohe Auflösung.

Bei beiden Mikroskopiearten rastert eine Spitze in einem Abstandsbereich von wenigen Hundert Pikometern ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$) bis hin zu mehreren Nanometern über die Oberfläche einer Probe. Das Rastertunnelmikroskop detektiert dabei den Tunnelstrom, der zwischen der leitfähigen Spitze und einer leitfähigen Probe aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts fließt. Das Rasterkraftmikroskop dagegen misst die Kraft, die zwischen Spitze und Probe wirkt. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie hat es bei der Rasterkraftmikroskopie nach ihrer Vorstellung im Jahr 1986 sechs Jahre gedauert, bis mit ihr erstmals atomare Auflösung erreicht werden konnte [3], da die Messung von Kräften ungleich schwerer ist als die von Tunnelströmen [4]. Im Laufe der Zeit wurde die Instrumentierung etwa durch den dynamischen Frequenzmodulationsmodus [5] oder durch einen optimierten Kraftsensor [6–8] immer weiter verbessert, sodass heutzutage atomare Auflösung mit einem Rasterkraftmikroskop routinemäßig erreicht werden kann.

Im Jahr 2009 gelang es Gross *et al.* [9], erstmals mit einem Rasterkraftmikroskop bei einer Temperatur von 5 Kelvin die intramolekulare Struktur eines Pentacen-Moleküls aufzulösen. Die Messspitze hatten sie vorher durch ein Kohlenstoffmonoxidmolekül (CO) terminiert [10]. Ihre Ergebnisse können als Zäsur im bisherigen Auflösungsvermögen der Rasterkraftmikroskopie angesehen werden und haben das neue Feld der sogenannten hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie oder auch Kraftmikroskopie mit submolekularer Auflösung geschaffen. Von ihr spricht

1 Einleitung

man, wenn mit einer funktionalisierten Spitze (auch mit anderen Terminierungen [9, 11–13]) das Auflösungsvermögen einer herkömmlichen, nicht-funktionalisierten Spitze übertroffen wird. In jüngeren Experimenten konnte submolekulare Auflösung auch bei höheren Temperaturen, bei 77 Kelvin von Sweetman *et al.* [14] und auch bei Raumtemperatur vom Autor dieser Arbeit und seinen Kollegen [15], demonstriert werden. Das Feld der hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie beschränkt sich nicht nur auf das Abbilden bekannter und unbekannter Moleküle mit submolekularer Auflösung [16, 17], sondern hat sich auch auf die Untersuchung vieler anderer Probensysteme, wie etwa zweidimensionaler Materialien [18–20] oder ionischer Oberflächen [21, 22], ausgeweitet und sich so als Quasi-Standardmethode für eine möglichst hohe Auflösung etabliert.

In unserer Arbeitsgruppe haben Emmrich, der Autor dieser Arbeit und weitere Kollegen [23] einzelne Metalladatome und Cluster aus einzelnen Eisen-Adatomen auf der Kupfer(111)-Oberfläche mit einer CO-terminierten Spitze (kurz CO-Spitze) untersucht und dabei subatomare Auflösung beobachtet. Analog zur submolekularen bedeutet subatomare Auflösung, dass einzelne Atome nicht wie bisher als einfache Erhebung oder Senke, sondern als nichttriviale Objekte, wie etwa als Torus oder mit einer inneren Struktur, abgebildet werden. Die subatomare Auflösung einer Spitze wurde bereits vorher mehrmals in Rasterkraftmikroskopie-Bildern beobachtet, in denen die Spitze durch das Abrastern einer Mikro-Spitze auf der Oberfläche in Gestalt eines isolierten Silizium- [24, 25] oder Kohlenstoffatoms [26] oder eines Kohlenstoffmonoxidmoleküls [27] selbst abgebildet wurde. Emmrich *et al.* [23] konnten zum ersten Mal subatomare Auflösung auf einer Probe zeigen: Einzelne Kupfer- oder Eisen-Adatome erschienen jeweils als einzelner Torus, Cluster aus Eisenatomen als verbundene Strukturen einzelner Tori. Erklärt wurde diese unerwartete Gestalt einzelner Adatome durch den Abbildungsmechanismus, wie er zwischen CO-Spitzen und Molekülen auf der Oberfläche verstanden wird [28, 29]: Für kleine Abstände dominiert Paulirepulsion die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, sodass die CO-Spitze in einem Rasterkraftmikroskopie-Bild in solchen Fällen die Ladungsdichte des Moleküls abbildet. Im von Emmrich *et al.* [23] vorgeschlagenen Modell zur Erklärung der subatomaren Auflösung führt die Adsorption des Metalladatoms an der Oberfläche zu einer Ladungsumverteilung im Adatom, sodass sich ein ringförmiges Hybridorbital bildet, das von der CO-Spitze als Torus abgebildet wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist es zu überprüfen, durch welchen physikalischen Effekt die Metalladatome als Tori erscheinen und ob das von Emmrich *et al.* vorge-

schlagene Modell korrekt ist. Zusätzlich soll die von einigen Kollegen in unserem Forschungsgebiet gehegte Annahme, dass das Erscheinungsbild der Adatome alleine durch Artefakte der Messung, nämlich der Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze [9, 28] entsteht, überprüft werden.

In Kapitel 2 werden die Grundlagen der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie sowie deren kombinierter Betrieb in *einem* Mikroskop erläutert. Darüber hinaus wird auch der Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung, die die Messgröße in der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie [5] ist, und der Kraft zwischen Spitze und Probe beschrieben.

Kapitel 3 stellt das verwendete Mikroskop und die Proben- sowie Spitzenpräparation vor. Zusätzlich wird darauf eingegangen, wie die Spitze charakterisiert und mit einem CO-Molekül terminiert und damit funktionalisiert werden kann.

Im Rahmen der Messungen an einzelnen Adatomen wurde festgestellt, dass die Methoden, die aus der Frequenzverschiebung die Kraft berechnen, zu verschiedenen Kraft-Abstands-Kurven aus denselben experimentellen Daten führen können. Kapitel 4 stellt diese Methoden und die betroffenen Messungen vor, die diese Diskrepanz zum ersten Mal offenlegen, und zeigt, dass die derzeit verwendeten Kraftentfaltungsmethoden nicht für jedes beliebige Kraft-Abstands-Gesetz gültig sind. Zum besseren Verständnis dieses fundamentalen Problems für die Rasterkraftmikroskopie – ihr Ziel ist es ja, Kräfte präzise zu messen – werden anschließend die mathematischen Verfahren, die der Ableitung der Kraftentfaltung zugrunde liegen, genauer analysiert; auf der Basis der Resultate wird ein Test formuliert, mit dem die Gültigkeit der Kraftentfaltung überprüft werden kann, um aus der Frequenzverschiebung korrekt Kräfte berechnen zu können.

Kapitel 5 befasst sich mit den in den vorhergehenden Ausführungen aufgeworfenen Kernfragen, wieso die Metalladatome als Tori erscheinen und ob dies allein durch die Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze erklärt werden kann. Dazu werden dreidimensionale Kraftfelder zwischen CO-Spitzen und drei verschiedenen Adatomtypen auf einer Kupfer(111)-Oberfläche, nämlich einem Kupfer- und einem Eisen-Adatom sowie zum Vergleich einem Silizium-Adatom, gemessen und mit Simulationen aus dem *Probe Particle Model* [30, 31] und *ab-initio* Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie (kurz DFT-Berechnungen) [32] verglichen. Zunächst wird erläutert, wie das dreidimensionale Kraftfeld experimentell bestimmt wird. Danach werden das *Probe Particle Model* und die DFT-Berechnungen beschrieben. Ersteres ist ein einfaches mechanisches Modell, mit dem sich Raster-

kraftmikroskopie-Bilder mit einer CO-Spitze simulieren lassen. Für diverse andere Probensysteme hat dieses Modell eine hervorragende Übereinstimmung mit den Experimenten zeigen und den beobachteten Kontrast durch eine Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze erklären können [20, 22, 30, 31, 33–37]. Um die Kräfte aus Experiment, Modell und DFT-Berechnungen vergleichen zu können, wird eine gemeinsame Abstandsachse benötigt. Da der absolute Abstand zwischen Spitze und Probe im Experiment nicht eingestellt oder direkt abgelesen werden kann, wird eine neue Methode vorgestellt, wie dieser anhand des Gleichgewichtsabstand zweier CO-Moleküle, eines an der Messspitze und eines auf der Probenoberfläche, bestimmt werden kann. Anschließend werden die experimentell bestimmten Kräfte mit den Ergebnissen aus dem *Probe Particle Model* und den DFT-Berechnungen für jeden Adatomtyp verglichen, Rückschlüsse darauf gezogen, welche Wechselwirkungen zwischen der CO-Spitze und dem jeweiligen Adatom auftreten, und die CO-Verbiegung diskutiert. Dabei stellt sich heraus, dass im Fall des Kupfer- und Eisen-Adatoms eine zusätzliche Kraft wirkt, die unsere bisherige Erklärung für das Erscheinen dieser Adatome als Torus revidiert. DFT-Berechnungen erlauben es schließlich, den Ursprung dieser zusätzlichen Kraft zu erschließen und den bisherigen Abbildungsmechanismus CO-terminierter Spitzen [28, 29] im Fall von Metalladatomten in Frage zu stellen.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse findet sich in Kapitel 6. In Kapitel 7 ist eine Publikationsliste des Autors dieser Arbeit abgedruckt, die auch Publikationen enthält, die nicht im Fokus dieser Untersuchungen sind.

2 Grundlagen

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie (im Englischen *scanning tunneling microscopy*, kurz STM) wurde im Jahr 1982 von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel vorgestellt [1]. Bereits ein Jahr später konnten sie mit dieser Methode die Si(111)- 7×7 -Oberfläche als Erste im Ortsraum atomar auflösen [38] und damit entscheidend zur Bestimmung der bis dahin ungeklärten 7×7 -Rekonstruktion dieser Oberfläche beitragen [39]. Dies etablierte die Rastertunnelmikroskopie als mächtiges Werkzeug in der Untersuchung von leitenden Oberflächen und deren elektronischer Struktur mit atomarer Präzision und Auflösung.

In einem Rastertunnelmikroskop bringt man eine scharfe, leitfähige Spitze in einen Abstand von weniger als einem Nanometer zur ebenfalls leitfähigen Probe. Wird nun eine Biasspannung U_b zwischen Spitze und Probe angelegt, fließt ein Strom aufgrund des quantenmechanischen Tunneleffekts. Dieser lässt sich mit einem einfachen, eindimensionalen Modell einer Potentialbarriere zwischen Spitze und Probe erklären (s. Abb. 2.1). Für eine metallische Spitze und Probe aus dem gleichen Material ist die Höhe der Potentialbarriere für kleine Spannungen U_b durch die Austrittsarbeit Φ des Materials gegeben. Im klassischen Bild könnten Elektronen, deren Energie kleiner als die Potentialbarriere Φ ist, letztere nicht durchdringen und es gäbe keinen Stromfluss. In einer quantenmechanischen Betrachtung dagegen wird das Elektron durch eine Wellenfunktion beschrieben und die Lösung der zugehörigen Schrödingergleichung liefert auch im klassisch verbotenen Bereich der Potentialbarriere eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron. Für den Tunnelstrom I_t als Funktion der Barrierendicke z und einer sehr kleinen Biasspannung ($U_b \ll \Phi/e$) ergibt sich dann

$$I_t(z) = I_0 e^{-2\kappa z} \quad \text{mit} \quad \kappa = \sqrt{2m_e \Phi} / \hbar, \quad (2.1)$$

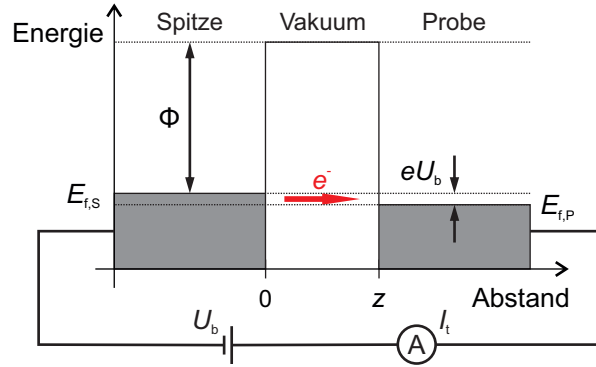


Abbildung 2.1: Tunneleffekt in einer Dimension für Metalle. Durch das Anlegen einer Spannung U_b zwischen Spitze und Probe, die sich durch das Vakuum getrennt im Abstand z voneinander befinden, verschieben sich die Quasiferminiveaus $E_{f,S}$ und $E_{f,P}$ von Spitze und Probe. Für genügend kleine Abstände können Elektronen aus der Spitze durch die Potentialbarriere, die für kleine Spannungen der Austrittsarbeit Φ der Spitze ($\Phi \gg eU_b$) entspricht, in die Probe tunnelt und im nun geschlossenen Stromkreis als Tunnelstrom I_t gemessen werden.

wobei I_0 den Tunnelstrom für $z = 0$, κ die Abklingkonstante und darin m_e die Elektronenmasse sowie \hbar das reduzierte Planksche Wirkungsquantum bezeichnen. Für eine typische Austrittsarbeit für Metalle wie etwa Kupfer von 4,6 eV [40] ergibt sich eine Abklingkonstante $\kappa = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Eine Änderung des Abstands z um 100 pm bewirkt für diese Abklingkonstante eine Änderung des Tunnelstroms um eine Größenordnung¹. Diese starke, exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand ist der Schlüssel für die hohe Auflösung eines Rastertunnelmikroskops, da der Tunnelstrom auch für eine stumpfe Spitze, deren vorderstes Atom zum Beispiel lediglich 100 pm hervorsteht, hauptsächlich durch dieses vorderste Atom fließt.

Der Einfluss der Biasspannung und der elektronischen Zustände in Spitze und Probe auf den Tunnelstrom wird im einfachen, eindimensionalen Modell nicht berücksichtigt. Tersoff und Hamann [41] fanden dafür mithilfe des Bardeen-Formalismus [42] den allgemeineren Ausdruck [43]

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU_b} \rho_P(E_F - eU_b + E) \rho_S(E_F + E) |M|^2 dE \quad (2.2)$$

für den Tunnelstrom bei der Temperatur² $T = 0$. Hierbei bezeichnen ρ_S bzw.

¹ $\exp(2 \cdot 1,1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1} \cdot 100 \text{ pm}) \simeq 9$

² Für beliebige Temperaturen muss noch die Fermi-Verteilungsfunktion für die Zustandsdichten von Spitze und Probe berücksichtigt werden [43].

ρ_P die Zustandsdichten von Spitze bzw. Probe, E_F die Fermienergie und M das Tunnelmatrixelement, das aus dem Überlapp der beteiligten Wellenfunktionen in Spitze und Probe die Tunnelwahrscheinlichkeit ergibt. Für s -artige Zustände wie etwa bei Metallen ist die Zustandsdichte im Bereich um die Fermienergie konstant und der Tunnelstrom ist proportional zum Produkt aus Biasspannung und Zustandsdichte der Probe an der Fermienergie [41]. Ein Rasterbild der Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom liefert in diesem Fall daher nicht (notwendigerweise) die reale Topographie der Probe, sondern ein Bild der konstanten Zustandsdichte. Eine Erweiterung der Interpretation auf p -artige Zustände, wie sie bei CO-terminierten Spitzen vorhanden sind [44], findet sich in Ref. [45].

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Messung von Kräften, sodass Gl. (2.1) als Beschreibung der Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms ausreicht und eine tiefer gehende Interpretation nicht im Vordergrund steht. Für eine solche sei etwa auf die Bücher von Chen [43] und Wiesendanger [46] verwiesen.

2.2 Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie

Einige Experimente mit der neuen Methode der Rastertunnelmikroskopie gaben Hinweise darauf, dass auch signifikante Kräfte zwischen Spitze und Probe auftreten können, wenn sich die Spitze im Tunnelabstand befindet [47–49]. Binnig, Quate und Gerber griffen diese Beobachtung auf und schlugen im Jahr 1985 das neue Feld der Rasterkraftmikroskopie (im Englischen *atomic force microscopy*, kurz AFM) vor, um direkt Kräfte in einer ähnlichen Auflösung wie in der Rastertunnelmikroskopie messen zu können [2]. Ihre Idee war, die naheliegende und übliche Methode, Kräfte anhand der Auslenkung einer Feder zu messen, mit der hohen Sensitivität des Rastertunnelmikroskops auf Abstandsänderungen zu kombinieren. Dazu modifizierten sie den Aufbau eines Rastertunnelmikroskops und befestigten eine scharfe Messspitze am Ende eines Federbalkens mit der Steifigkeit k . Eine Kraft F auf die Spitze führt gemäß dem Hookeschen Gesetz zu einer Auslenkung $\Delta z = F/k$ des Federbalkens. Diese Auslenkung detektierten sie mit dem Rastertunnelmikroskop und konnten so indirekt Kräfte messen. Im Jahr 1991 gelang es Giessibl und Binnig erstmals, mit diesem Prinzip atomare Auflösung auf der KBr(001)-Oberfläche zu erhalten [3] und damit zu belegen, dass mit der Rasterkraftmikroskopie im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie auch nichtleitende Proben in atomarer Auflösung abgebildet werden können.

Dieser statische Betriebsmodus weist jedoch einige Nachteile auf. Wird ein sehr steifer Federbalken mit zum Beispiel $k = 1000 \text{ N/m}$ verwendet, lenkt sich der Federbalken bei einer Kraft von 1 nN lediglich um $\Delta z = 1 \text{ pm}$ aus und die Messung dieser kleinen Auslenkung ist nicht trivial. Umgekehrt führt eine weichere Steifigkeit einerseits zwar zu einer größeren Auslenkung, andererseits aber zum Anschnappen der Spitze an die Probe (engl. *jump-to-contact*) und folglich einer Kollision, falls die Steifigkeit des Federbalkens kleiner als die maximale Steifigkeit $k_{\text{ts,max}} = \max(-d^2 U_{\text{ts}}/dz)$ der Wechselwirkung U_{ts} zwischen Spitze und Probe³ ist [50–52]. Die Spitze würde dann wie eine Plattenspielnadel über die Oberfläche kratzen. In der Praxis war dies früher oft der Fall. Daher nutzt man heutzutage im Regelfall nicht mehr den statischen, sondern den dynamischen Modus, in dem der Federbalken mit einer Amplitude A schwingt, wodurch die Kollision der Spitze mit der Probe vermieden werden kann. Hierfür muss aber auch die vorher genannte Bedingung erfüllt und die rückstellende Kraft des ausgelenkten Federbalkens, kA , größer als die maximale Kraft zwischen Spitze und Probe sein [53].

Die dynamischen Modi werden in Amplitudenmodulation [54] und Frequenzmodulation [5] unterschieden. Bei der Amplitudenmodulation wird der Federbalken mit einer festen Anregungsamplitude und -frequenz nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Wechselwirkung mit der Probe führt zu einer Änderung der Amplitude und Phase, aus denen sich nur sehr schwierig die Wechselwirkung wieder rekonstruieren lässt [55]. Darüber hinaus kann die Spitze in jedem Schwingungszyklus in Kontakt mit der Oberfläche kommen, sodass sich die Spitze bei jedem Kontakt ändern kann. Dieser Modus wird deswegen auch im Englischen *tapping-mode* genannt [56]. Die Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie [5] dagegen kann im sogenannten Nichtkontaktmodus betrieben werden, in dem sich die Spitze nicht ändert, weil sie die Probe nicht berührt; diese Betriebsart wird daher auch Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie genannt (im Englischen *noncontact atomic force microscopy*, kurz nc-AFM). Für ihr Messsignal, die Frequenzverschiebung Δf , ist der Zusammenhang zur gemessenen Kraft analytisch gegeben [53], sodass quantitative Messungen der Kraft vergleichsweise einfach möglich sind. In dieser Arbeit wird daher ausschließlich der Frequenzmodulationsmodus verwendet und im Folgenden ausführlich vorgestellt.

In der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie (im Englischen *frequency modulation atomic force microscopy*, kurz FM-AFM) wird der Federbalken, an des-

³ Der Index „ts“ steht abgekürzt für engl. *tip-sample*.

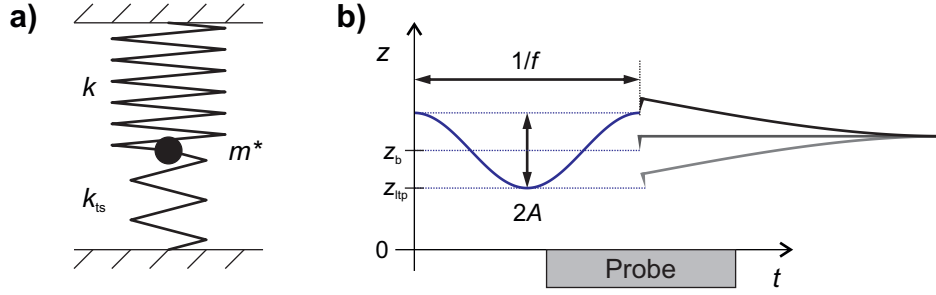


Abbildung 2.2: Prinzip der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie. **a)** Der oszillierende Federbalken kann als getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator mit Steifigkeit k und effektiver Masse m^* beschrieben werden. Der Einfluss einer Kraft F_{ts} auf die Spitze lässt sich in einem einfachen Modell als zusätzlich wirkende Federkonstante $k_{ts}(z) = -dF_{ts}(z)/dz$ ausdrücken, die dann zu einer Frequenzverschiebung der ursprünglichen Resonanzfrequenz führt. **b)** Der Federbalken mit Spitze oszilliert mit einer Amplitude A und Frequenz f über der Probe (nicht maßstabsgetreu). Der Abstand der Spitze von der Probe in der Ruhelage des Federbalkens beträgt z_b , am unteren Umkehrpunkt der Schwingung $z_{ltp} = z_b - A$ (Index „ltp“ für engl. *lower turnaround point*). Die z -Achse steht senkrecht zur Probe mit ihrem Nullpunkt auf Höhe der Probenoberfläche.

sen Ende die Spitze befestigt ist, durch zwei Regelkreise zum Schwingen mit einer konstanten Amplitude A bei seiner Resonanzfrequenz angeregt. Ohne Wechselwirkung der Spitze mit der Probe lässt sich der schwingende Federbalken als getriebener, gedämpfter harmonischer Oszillator beschreiben, dessen Resonanzfrequenz durch

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (2.3)$$

gegeben ist. Die Variable m^* bezeichnet dabei die effektive Masse des Federbalkens. Wirkt eine Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Probe, lässt sich dies durch eine effektive Federkonstante $k^* = k + k_{ts}$ modellieren (s. Abb. 2.2a)), wobei $k_{ts}(z) = -dF_{ts}(z)/dz$ den abstandsabhängigen Kraftgradienten bezeichnet. Ist dieser über den gesamten Abstandsbereich einer Schwingung konstant, ergibt sich eine neue Resonanzfrequenz [5]

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{ts}}{m^*}} \stackrel{(2.3)}{=} f_0 \sqrt{1 + \frac{k_{ts}}{k}}. \quad (2.4)$$

Für $k \gg k_{ts}$ erhält man für die Frequenzverschiebung in der sogenannten Gradientennäherung für kleine Amplituden mithilfe der Taylorentwicklung von Gl. (2.4)

$$\Delta f(z) = f - f_0 \stackrel{(2.3),(2.4)}{\simeq} \frac{f_0}{2k} k_{ts}(z) = -\frac{f_0}{2k} \frac{dF_{ts}(z)}{dz}. \quad (2.5)$$

Die Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie ist somit nicht auf die Kraft sensitiv, sondern auf den Kraftgradienten. Folglich führt eine konstante Kraft oder eine lineare Kraft-Abstands-Abhängigkeit zu keiner Änderung der Resonanzfrequenz.

Die Frequenzverschiebung für den allgemeinen Fall beliebiger Amplituden berechnete Giessibl [53] mithilfe des Hamilton-Jacobi-Formalismus: Für eine kleine Störung U_{ts} , die das Wechselwirkungspotential der Probe mit der Spitze beschreibt, gegenüber dem harmonischen Potential $U = kA^2/2$ des Federbalkens⁴ ist die Frequenzverschiebung gegeben durch [57]

$$\Delta f(z_b) = \frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A F_{ts}(z_b - q) \frac{q}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq. \quad (2.6)$$

Die Variable z_b bezeichnet dabei die Ruhelage des Federbalkens (s. Abb. 2.2b)). Die Frequenzverschiebung ergibt sich für den allgemeinen Fall demnach aus einer Faltung⁵ der Kraft F_{ts} mit der Gewichtsfunktion $q/\sqrt{A^2 - q^2}$ mit den Vorfaktoren $f_0/(2k)$ und $2/(\pi A^2)$. Mittels partieller Integration lässt sich Gl. (2.6) auch in einer intuitiveren Form als Funktion des Kraftgradienten k_{ts} ausdrücken [57]:

$$\Delta f(z_b) = \underbrace{\frac{f_0}{2k} \frac{2}{\pi A^2} \int_{-A}^A k_{ts}(z_b - q) \sqrt{A^2 - q^2} dq}_{\langle k_{ts}(z_b) \rangle}. \quad (2.7)$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit der Gradientennäherung in Gl. (2.5) zeigt, dass der Kraftgradient k_{ts} in der allgemeinen Formel für die Frequenzverschiebung durch sein gewichtetes Mittel $\langle k_{ts} \rangle$ ersetzt wird. Die Gewichtsfunktion $\sqrt{A^2 - q^2}$ beschreibt einen Halbkreis mit Radius A (s. Abb. 2.3a)), dessen Fläche als inverser Vorfaktor die Normierung vor dem Integral in Gl. (2.7) bildet [57]. Da das Integral im Intervall von $z_b - A$ bis $z_b + A$ ausgewertet wird, bestimmt die Wahl der Amplitude A direkt, über welchen Abstandsbereich der Kraftgradient gewichtet wird. In Abb. 2.3a) ist dies exemplarisch für ein Kraftgesetz illustriert, das sich aus der kurzreichweitigen Kraft eines Morse-Potentials [58] und einer langreichweitigen Van-der-Waals-Kraft [53] zusammensetzt. Die langreichweitige Kraft liefert lediglich einen attraktiven Kraft hintergrund, während sich die ato-

⁴ Mit den in dieser Arbeit verwendeten Parametern $k = 1800 \text{ N/m}$ und $A = 50 \text{ pm}$ sind $U \simeq 14 \text{ eV}$ und die Bedingung $U \gg U_{ts}$ für ein typisches Wechselwirkungspotential $U_{ts} \lesssim 1 \text{ eV}$ noch gut erfüllt.

⁵ Dass dies eine Faltung ist, wird explizit in Abschnitt 4.2 gezeigt.

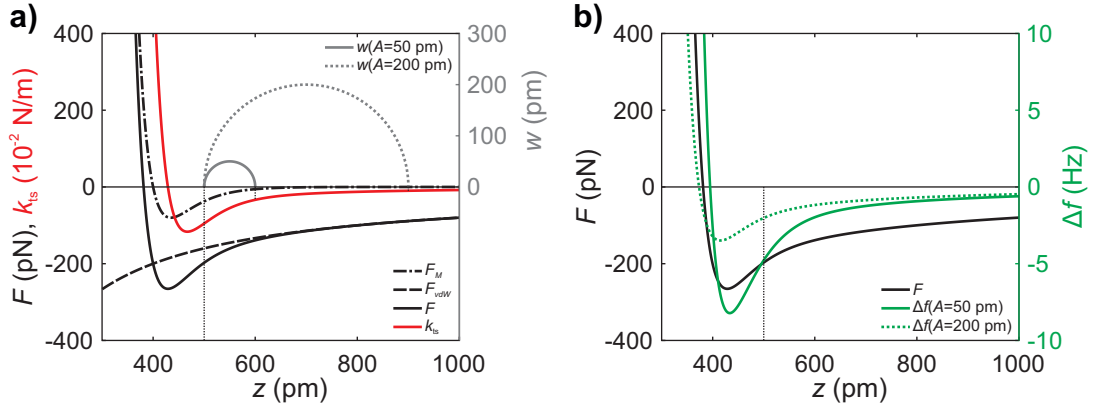


Abbildung 2.3: Berechnung der Frequenzverschiebung Δf an einem Beispiel. **a)** Die Frequenzverschiebung ergibt sich aus der Faltung der halbkreisförmigen Gewichtungsfunktion $2/(\pi A^2)w$ mit $w = \sqrt{A^2 - q^2}$ mit dem Kraftgradienten k_{ts} im Bereich $[-A, A]$ um die Ruhelage z_b des Federbalkens. Letztere ist für zwei Amplituden A so gewählt, dass der untere Umkehrpunkt der Schwingung jeweils bei $z = 500 \text{ pm}$ liegt und die beiden Gewichtungsfunktionen w dort beginnen. Als Kraftgesetz $F(z)$ ist hier die Summe aus der kurzreichweitigen Kraft eines Morse-Potentials [58] $F_M(z) = -2\kappa E_b (e^{-\kappa(z-\sigma)} - e^{-2\kappa(z-\sigma)})$ und einer langreichweitigen Van-der-Waals-Kraft [53] $F_{vdW}(z) = -F_0\sigma/z$ gewählt. **b)** Die Gewichtung mit der kleineren Amplitude $A = 50 \text{ pm}$ ergibt eine größere Frequenzverschiebung und damit eine höhere Sensitivität auf die kurzreichweitige Kraft, während bei der größeren Amplitude von 200 pm die langreichweitige Kraft die Frequenzverschiebung dominiert. Die Variable z bezeichnet für Δf den unteren Umkehrpunkt der Schwingung $z_{ltp} = z_b - A$. Parameter $E_b = 50 \text{ meV}$, $F_0 = -200 \text{ pN}$, $\kappa = 1/(50 \text{ pm})$, $\sigma = 400 \text{ pm}$, $f_0 = 30 \text{ kHz}$, $k = 1800 \text{ N/m}$

mare Auflösung meist aus der kurzreichweitigen Kraft ergibt [4]. Wählt man beispielsweise, wie in Abb. 2.3a) dargestellt, $z = 500 \text{ pm}$ als unteren Umkehrpunkt der Sensorschwingung für zwei verschiedene Amplituden, erfolgt die Gewichtung für die kleinere Amplitude von 50 pm in einem Bereich, in dem der Kraftgradient hauptsächlich durch die kurzreichweitige Wechselwirkung dominiert wird, während bei der größeren Amplitude von 200 pm hauptsächlich die langreichweitige Wechselwirkung vorherrscht. Die daraus resultierende Frequenzverschiebung ist in Abb. 2.3b) dargestellt. Die Variable z bezeichnet darin nicht die Ruhelage des Federbalkens z_b , sondern für eine bessere Vergleichbarkeit aufgrund der unterschiedlichen Amplituden den unteren Umkehrpunkt der Schwingung $z_{ltp} = z_b - A$. Wie erwartet, erhält man bei $z = 500 \text{ pm}$ mit der kleineren Amplitude von 50 pm mehr als die doppelte Frequenzverschiebung als mit $A = 200 \text{ pm}$ und damit eine höhere Sensitivität auf die kurzreichweitige Kraft, während bei der größeren Amplitude von 200 pm die langreichweitige Kraft die Frequenzverschiebung do-

miniert. Anhand der Amplitude lässt sich folglich die Sensitivität der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie auf Kräfte verschiedener Reichweiten direkt einstellen [59]. Für kurzreichweitige Kräfte, wie sie in dieser Arbeit auch gemessen werden, sollte man daher eine möglichst kleine Amplitude wählen, um den Beitrag der Gradienten dieser Kräfte auf die Frequenzverschiebung zu maximieren. Andererseits skaliert das Rauschen der Frequenzverschiebung indirekt proportional mit der Amplitude [5, 60], sodass sich für ein exponentiell abfallendes Kraftgesetz mit der Abklingkonstante $\lambda = 1/\kappa$ das beste Signal-Rausch-Verhältnis für die Wahl $A \simeq 1,5\lambda$ ergibt [7, 59]. Kurzreichweitige Kräfte haben typische Abklinglängen im Bereich von 20 pm bis 50 pm, sodass die optimale Amplitude auch im Bereich dieser Abklinglängen liegt und in dieser Arbeit entsprechend gewählt wird.

Da mit der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie letztlich die Kraft und nicht nur eine Frequenzverschiebung gemessen werden soll, existieren mehrere Verfahren, aus der Frequenzverschiebung die wirkende Kraft zu bestimmen. Diese Verfahren werden im Kapitel 4 ausführlich vorgestellt. Darin wird aufgezeigt, dass die verbreitet verwendeten Kraftentfaltungsmethoden Grenzen aufweisen und nicht für jedes beliebige Kraftabstandsgesetz gültig sind. Der Amplitude kommt dabei eine Schlüsselrolle zu, um eine gültige Kraftentfaltung sicherzustellen. Deshalb sind zusätzliche Bedingungen an die Wahl der optimalen Amplitude zu stellen, die in Abschnitt 4.3 erörtert werden.

2.3 Kombinierte Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie mit dem qPlus-Sensor

Das Verwenden eines sogenannten qPlus-Sensors [6], der von Giessibl entwickelt wurde, ermöglicht die Kombination aus Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie in *einem* Mikroskop. Ein qPlus-Sensor besteht aus einer Quarzstimmgabel, die mit einer der beiden Zinken so an ein (im Vergleich dazu schweres) Keramiksubstrat geklebt wird, dass lediglich eine Zinke wie ein Federbalken frei schwingen kann (s. Abb. 2.4). Durch die hohe Steifigkeit des Federbalkens von 1800 N/m werden die im vorherigen Abschnitt genannten Stabilitätskriterien zum Vermeiden von Kollisionen der Spitze mit der Probe erfüllt. Bei diesem Sensor bricht, anders als bei anderen Quarzstimmgabelsensoren, bei denen beide Zinken antiparallel zueinander schwingen (s. etwa Referenzen [61–63]), die Güte Q nicht ein, wenn die

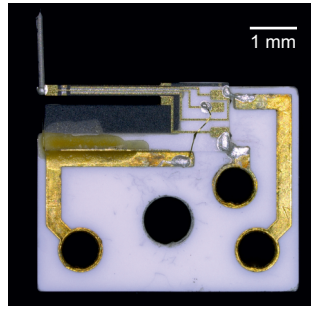


Abbildung 2.4: Foto eines qPlus-Sensors dritter Generation, wie er in dieser Arbeit verwendet wird. Der qPlus-Sensor ist auf ein Substrat aus Aluminiumoxid aufgeklebt. Der Wolframdraht (hier noch nicht zu einer Spitze geätzt) ist mit elektrisch leitfähigem Kleber an das Ende des frei schwingenden Federbalkens geklebt. Über die darauf aufgebrachte Mittelelektrode und eine Golddrahtbrücke ist der Draht mit der linken Goldleiterbahn des Substrats kontaktiert. Die Elektroden zur Auslenkungsmessung sind über Bahnen elektrisch leitfähigen Klebers mit den Kontakten rechts auf dem Substrat verbunden. Da die Spitze metallisch ist, ist mit diesem Sensor der kombinierte Betrieb aus Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie möglich.

Masse der Spitze, die an eine Zinke geklebt ist, auf der anderen Zinke nicht ausgeglichen wird und die Spitze mit der Probe wechselwirkt [4]. Daher der Name qPlus-Sensor. Die Spitze wird bei diesem Sensor ans Ende der frei schwingenden Zinke geklebt. Anders als bei den ebenfalls zur (reinen) Rasterkraftmikroskopie verwendeten Silizium-Cantilevern mit integrierter Siliziumspitze [64] kann damit das Spitzenmaterial beliebig gewählt und direkt an das geplante Experiment angepasst werden (wie zum Beispiel eine magnetische Spitze für die Messung magnetischer Kräfte, s. etwa Referenzen [65, 66]). Eine metallische Spitze (hier aus Wolframdraht⁶) ermöglicht den kombinierten Betrieb aus Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie mit diesem Sensor. Die Spitzenpräparation wird in Abschnitt 3.3 beschrieben.

In dieser Arbeit werden qPlus-Sensoren der dritten Generation verwendet [8]. Gegenüber früheren Versionen werden in dieser Sensorgeneration nicht mehr kommerziell erhältliche Quarzstimmgabeln verwendet, wie sie etwa auch in Uhren zu finden sind, sondern eine speziell angefertigte Variante der Firma Statek [67], in der die feste Zinke durch eine breitere Quarzplatte ersetzt ist, die das Ankleben⁷ des Sensors erleichtert. Die Spitze braucht nicht mehr durch einen Golddraht

⁶ W557418 bzw. W557516, Wolframdrähte, Durchmesser 0,05 mm bzw. 0,125 mm, Reinheit 99,95 %, gehärtet, Advent Research Materials Ltd, Oxford, England

⁷ EPO-TEK H70E, Epoxy Technology, Inc., Billerica, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika

kontaktiert werden, sondern wird direkt beim Ankleben mit elektrisch leitfähigem Kleber⁸ über eine Goldelektrode kontaktiert, die mittig auf der Oberseite der Zinke aufgebracht ist. Neben der Mittelelektrode sind auch weitere Goldelektroden auf jeder Seite der frei schwingenden Zinke aufgebracht. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist [68], induziert eine Auslenkung der freien Zinke Oberflächenladungen, die auf zueinander orthogonalen Seiten der Zinke entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen. Diese Ladungen können über die Goldelektroden abgegriffen und zur Messung der Auslenkung verwendet werden. Gegenüber der Tunneldetektion wie zum Beispiel im ersten Rasterkraftmikroskop [2] und optischer Verfahren [54, 69] vereinfacht die piezoelektrische Detektion den experimentellen Aufwand zur Auslenkungsmessung erheblich, da lediglich ein Vorverstärker benötigt wird (s. etwa Ref. [70]).

Die Oszillation der Spitze um ihre Ruhelage z_b führt zu einer zeitlichen Modulation des Tunnelstroms:

$$I_t \stackrel{(2.1)}{=} I_0 e^{-2\kappa(z_b + A \cos(2\pi ft))}. \quad (2.8)$$

Aufgrund seiner exponentiellen Abstandsabhängigkeit hat die Modulation eine nicht-sinusoidale Form mit der Periode $T = 1/f$. Da die Bandbreite der Messelektronik viel niedriger als die Sensorfrequenz f ist, wird das zeitliche Mittel des Tunnelstroms,

$$\langle I_t \rangle \stackrel{(2.8)}{=} \frac{1}{T} \int_0^T I_0 e^{-2\kappa(z_b + A \cos(2\pi ft))} dt = I_0 e^{-2\kappa z_b} \mathcal{I}_0(2\kappa A), \quad (2.9)$$

gemessen [71]. Die Funktion \mathcal{I}_0 bezeichnet dabei die modifizierte Besselfunktion erster Art und nullter Ordnung. Für einen gemittelten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle = 100$ pA, eine typische Abklingkonstante $\kappa = 10^{10} \text{ m}^{-1}$ und eine Amplitude $A = 50$ pm variiert der Tunnelstrom im Bereich von 29 pA bis 215 pA während einer Schwingungsperiode. Das Verhältnis von maximalem zu gemitteltem Tunnelstrom beträgt für diese Wertepaare aus Abklingkonstante und Amplitude immer knapp 2,2.

Bei der kombinierten Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie können sowohl der (gemittelte) Tunnelstrom wie auch die Frequenzverschiebung der Sensorschwingung simultan gemessen werden. Über einen Regelkreis kann eine der Messgrößen dazu verwendet werden, den Abstand zwischen Spitze und Probe konstant zu halten und die Oberfläche ohne die Gefahr einer Kollision der Spitze mit der Probe

⁸ Polytec EC 101, Polytec PT GmbH Polymere Technologien, Karlsbad

abzurastern. In dieser Arbeit wird der gemittelte Tunnelstrom $\langle I_t \rangle$ als Regelsignal verwendet und dazu ein Tunnelstromsollwert $\langle I_t \rangle_{\text{soll}}$ festgelegt. Durch die aktive Abstandsregelung auf eine Messgröße können jedoch auch Artefakte in der anderen Messgröße entstehen: Wenn beispielsweise die Spitze beim Abrastern aufgrund einer niedrigeren Zustandsdichte näher an die Probe heranhelfen muss, erhöht sich gleichzeitig die attraktive Kraft zwischen beiden und führt zu einer negativeren Frequenzverschiebung. Um eine unverfälschte Frequenzverschiebung in einem Rasterbild und später die Kraft daraus zu erhalten, muss daher die Abstandsregelung auf den (gemittelten) Tunnelstrom deaktiviert und im sogenannten Modus konstanter Höhe gearbeitet werden, der auch in dieser Arbeit verwendet wird. Nähere Details dazu finden sich in Abschnitt 5.1.1.

Neben den Artefakten, die durch die aktive Abstandsregelung entstehen, kann jedoch auch ein davon unabhängiges Übersprechen zwischen den Messkanälen im kombinierten Betrieb auftreten. Zum einen kann der Tunnelstrom, der über die Mittelelektrode des Sensors fließt, in bestimmten Situationen auf die Goldelektroden zur Auslenkungsmessung koppeln und dessen Signal verfälschen [72, 73]. Zum anderen kann eine begrenzte Leitfähigkeit der Probe dazu führen, dass bei gleichzeitigem Fluss des Tunnelstroms elektrostatische Scheinkräfte induziert werden [74]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde darauf geachtet, dass kein solches Übersprechen auftritt.

3 Experimenteller Aufbau

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit dem kombinierten Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop „LT2“ durchgeführt, das von den Doktoranden Maximilian Schneiderbauer und Matthias Emmrich konzipiert und zusammen mit dem Autor dieser Arbeit aufgebaut wurde. Die Basistemperatur des Mikroskopkopfs beträgt 5,9 Kelvin. Solch eine tiefe Temperatur ist aus mehreren Gründen gleichzeitig notwendig und hilfreich für die Messungen in dieser Arbeit: Zum einen sind die einzelnen Adatome nur bei Temperaturen im einstelligen Kelvin-Bereich ortsfest und diffundieren nicht auf der Oberfläche (s. etwa Referenzen [75, 76]). Selbiges gilt auch für das CO-Molekül an der Metallspitze, wenn die Spitze funktionalisiert ist. Zum anderen haben diese niedrigen Temperaturen den Vorteil, dass die thermische Drift im Vergleich zur Raumtemperatur sehr klein ist und sich dadurch eine hohe Langzeitstabilität der Position der Spitze relativ zur Probe ergibt. Infolgedessen können die Messungen sehr langsam, d. h. mit niedriger Bandbreite B von wenigen Hertz im Vergleich zu 100 Hz und größer bei Raumtemperatur, durchgeführt werden. Dies führt zu einem deutlich reduzierten Rauschen in der Frequenzverschiebung, das bei diesen Temperaturen vom Auslenkungsrauschen [60] dominiert wird und proportional zu $B^{3/2}$ ist, und ermöglicht eine Kraftauflösung des verwendeten Mikroskops von unter einem Piko-Newton ($1 \text{ pN} = 10^{-12} \text{ N}$) [77].

In diesem Kapitel werden das kombinierte Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop „LT2“ und seine Kernkomponenten kurz vorgestellt. Im Anschluss daran wird die Proben- und Spitzenpräparation erläutert und darauf eingegangen, wie die Spitze charakterisiert und mit einem CO-Molekül terminiert werden kann.

3.1 Das kombinierte Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop „LT2“

Das kombinierte Tieftemperatur-Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop „LT2“ besteht aus drei ultrahochvakuum-tauglichen Kammern: einer Analysekammer, in der sich ein Badkryostat mit dem Mikroskopkopf befindet, einer Präparationskammer, in der die Proben aufbewahrt und präpariert werden können, und einer kleinen Schleusenkammer, über die Proben und Verdampfer ein- und ausgeschleust werden können, ohne das Vakuum in den anderen Kammern brechen zu müssen. Alle Vakuumkammern sind durch Schieberventile miteinander verbunden. Die Schleusenkammer wird bei Bedarf durch eine Turbomolekularpumpe mit einer vorgeschalteten Hubkolbenpumpe abgepumpt und erreicht einen Enddruck kleiner $5 \cdot 10^{-9}$ mbar. Die beiden anderen Kammern werden jeweils durch eine Kombination aus Ionengetter- und Titansublimationspumpen im Ultrahochvakuum (kurz UHV) bei einem Basisdruck kleiner $1 \cdot 10^{-10}$ mbar gehalten. Sofern die UHV-Kammern wegen Umbauten oder Reparaturen belüftet und geöffnet wird, muss das komplette System anschließend mit der Turbomolekularpumpe und offenen Schieberventilen für circa 48 Stunden bei einer Temperatur von 140 °C ausgeheizt werden, um den angegebenen Basisdruck zu erreichen. Eine elektronische Steuerung überwacht und regelt dabei den Ausheizvorgang und erlaubt auch das separate Ausheizen der Schleusenkammer, sofern nur diese zum Wechsel von Proben oder Verdampfern geöffnet werden muss.

Die Präparationskammer wurde von Maximilian Schneiderbauer konzipiert und verfügt über eine Vielzahl an Komponenten zur Probenpräparation, die alle in seiner Dissertation [78] beschrieben sind. Die Präparation der Proben für diese Arbeit erfolgt mithilfe eines Bornitrid-Widerstandsheizers zum Heizen der Probe und einer Sputterkanone, die an ein Gasleitungssystem angeschlossen ist.

In der Analysekammer befinden sich eine Aufnahme für einen Verdampfer (s. folgender Abschnitt) und ein zweistufiger Badkryostat¹ in Sonderanfertigung. Der äußere Tank des Kryostaten kann 16 Liter flüssigen Stickstoff aufnehmen, der innere Tank 4 Liter flüssiges Helium. Damit ergibt sich eine Standzeit von knapp 3,5 Tagen, in der keine Kühlmittel nachgefüllt werden müssen und die als ungestörte Messzeit zur Verfügung steht. An der Bodenplatte des Heliumtanks ist der Mikroskopaufbau montiert, der von Matthias Emmrich entworfen wurde und in

¹ CryoVac GmbH & Co. KG, Troisdorf

seiner Dissertation [77] detailliert beschrieben wird. Zwei Strahlungsschilde, die am Stickstoff- bzw. Heliumtank befestigt sind und kleine Türen zum Wechseln der Proben aufweisen, schirmen den Mikroskopaufbau vor Wärmestrahlung ab. Der Mikroskopkopf hängt frei an drei Edelstahlfedern, die an der Bodenplatte des Heliumtanks befestigt sind. Zusammen mit einer Wirbelstrombremse wirkt diese Konstruktion als mechanischer Tiefpass zur Schwingungsentkopplung mit einer Grenzfrequenz von etwa 2 Hz. Im frei schwingenden Zustand ist der Mikroskopkopf nur durch die drei Federn und knapp zwanzig $76\text{ }\mu\text{m}$ dünne Kupferdrähte, die die elektrische Kontaktierung herstellen, thermisch an den Helium-Kryostaten angekoppelt, was zu einer Basistemperatur des Mikroskopkopfs von $5,9\text{ K}$ führt. Mithilfe eines Seilzugs durch den Kryostaten kann der Mikroskopkopf nach oben gezogen und arretiert werden, um ihn schneller einkühlen oder aufwärmen sowie die Proben wechseln zu können.

Im Mikroskopkopf, dem Herzstück des gesamten Anlage, befinden sich der Kraftsensor mit Rastereinheit und Grobannäherung sowie die Probe in einer Probenaufnahme. Als Kraftsensor wird ein qPlus-Sensor verwendet, der in Abschnitt 2.3 beschrieben ist. Der qPlus-Sensor ist auf einen Sensorhalter geklebt, der wiederum über ein Winkelstück an einem Piezoröhrchen befestigt ist. Durch das Ankleben des Sensors wird einerseits eine sehr steife Verbindung zwischen dem Sensor und seinem Halter erreicht; andererseits kann der Sensor dadurch nicht getauscht werden, ohne den Mikroskopkopf zu zerlegen, was nur bei geöffnetem Mikroskop möglich ist. Das Piezoröhrchen kann durch Anlegen von Hochspannung an den gegenüberliegenden, vierfach segmentierten Außenelektroden in jede laterale Richtung gekrümmt und durch Anlegen von Hochspannung an die durchgehende Innenelektrode gegenüber den Außenelektroden in vertikale Richtung gestaucht werden, wodurch es die Messspitze in alle drei Raumrichtungen bewegt und ein Abrastern der Probe möglich ist. Zur Grobannäherung der Spitze an die Probe wird ein piezoelektrischer Schrittmotor verwendet.

Die mechanische Anregung des qPlus-Sensors bei seiner Resonanzfrequenz erfolgt durch eine sinusförmige Spannung, die auf die Spannung an der Innenelektrode des Piezoröhrchens gegenüber seinen Außenelektroden aufmoduliert wird. Die Detektion der Auslenkung des qPlus-Sensors erfolgt über einen differentiellen Vorverstärker, der vom Autor dieser Arbeit entwickelt wurde und in Ref. [70] detailliert beschrieben ist. Der Verstärker ist *in-situ* überhalb des Mikroskopkopfs platziert, um einerseits die Kabellängen zwischen Sensor und Verstärker möglichst kurz und damit das elektrische Rauschen niedrig zu halten und um andererseits

den Mikroskopkopf nur minimal durch die Verlustleistung des Verstärkers aufzuheizen. Die Messspitze des Sensors ist, ebenso wie die Probe, direkt über zwei Koaxialkabel an zwei elektrische Vakuumdurchführungen angeschlossen. In allen Messungen dieser Arbeit wird die Biasspannung an die Spitze angelegt und der Tunnelstrom über einen Strom-Spannungswandler von der Probe detektiert. Die komplette Steuerung des Mikroskopkopfs mit allen Regel- und Messsignalen erfolgt über eine Nanonis-Elektronik [79], die etwa in Ref. [78] näher erläutert wird.

3.2 Probenpräparation

Um eine atomar saubere und glatte Kupfer(111)-Oberfläche zu erhalten, wird die Kupfer(111)-Probe in der Präparationskammer des Mikroskops durch mehrere Zyklen aus Sputtern und anschließendem Heizen präpariert. Zum Sputtern wird zuerst das Schieberventil zwischen Präparationskammer und Ionengetterpumpe geschlossen und das zur Schleusenkammer mit laufender Turbopumpe geöffnet. Anschließend wird durch ein Leckventil an der Sputterkanone Argongas in die Präparationskammer eingelassen, bis sich dort ein konstanter Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar einstellt. Mithilfe einer Sputter-Kanone werden nun Argonatome ionisiert, auf eine kinetische Energie von 1,2 keV beschleunigt und auf die Probe geschossen. Dies führt dazu, dass Material von der Oberfläche abgetragen und diese aufgeraut wird. Nach 20 Minuten wird das Sputtern gestoppt, das Leckventil geschlossen und das restliche Argongas abgepumpt, ehe wieder das Schieberventil zur Schleusenkammer geschlossen und das zur Ionengetterpumpe geöffnet wird. Das anschließende Heizen der Probe auf circa 580 °C mithilfe eines Bornitrid-Widerstandsheizers für weitere 20 Minuten heilt die Unebenheiten der Probe aus, sodass großflächige, atomar flache Terrassen auf der Oberfläche entstehen (s. Abb. 3.1a)). Durch das Heizen diffundieren jedoch auch Defekte im Kristallvolumen (wie etwa Verunreinigungen) an die Oberfläche, sodass der 40-minütige Zyklus aus Sputtern und Heizen mehrmals wiederholt werden muss, bis die Oberfläche nahezu defektfrei ist. Für eine neue Probe sind dazu erfahrungsgemäß etwa zehn bis zwanzig Zyklen nötig, für die hier seit Jahren verwendete Probe lediglich zwei Zyklen. Anschließend wird die präparierte Kupferprobe in den arretierten Mikroskopkopf transferiert.

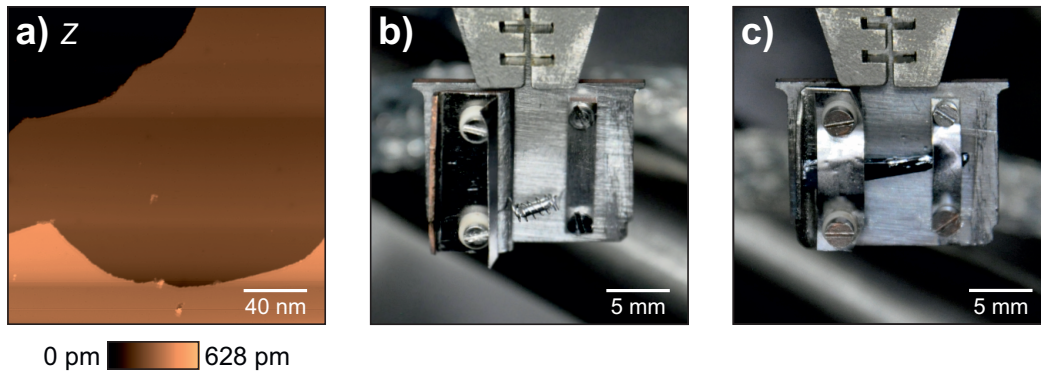


Abbildung 3.1: a) STM-Topographiebild der Cu(111)-Oberfläche bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ bei -10 mV Biasspannung. Darin sind zwei monoatomare Stufen der Höhe 208 pm zu erkennen. b) Foto des Eisen-Verdampfers. Ein Stück Eisendraht ist in eine Wendel aus Wolframdraht gewickelt, der rechts direkt auf den Probenträger geklemmt wird. Links wird der Draht an ein gebogenes Tantalstück geklemmt, das mittels Macor-Röhrchen vom Probenträger elektrisch isoliert ist und als Schleifkontakt dient. Um die Isolierung aufrecht zu erhalten, sind die Macor-Röhrchen mit einem Tantalblech geschirmt. Der Kupferverdampfer ist identisch aufgebaut, hat jedoch ein Stück Kupferdraht in der Drahtwendel. c) Foto des Silizium-Verdampfers. Ein Stück eines Silizium-Wafers ist direkt rechts auf den Probenträger und links auf den isolierten Schleifkontakt geklemmt.

Um eine CO-Spitze herzustellen, werden CO-Moleküle auf der Oberfläche benötigt. Sobald die Probe auf die Mikroskop-Basistemperatur von $5,9 \text{ K}$ abgekühlt ist, werden daher die Türen der Strahlungsschilde des Kryostaten geöffnet und Kohlenstoffmonoxidgas (CO) über ein Leckventil in der Präparationskammer bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$ in der Analysekommer für etwa eineinhalb Minuten eindosiert. Die einzelnen Kohlenstoffmonoxidmoleküle adsorbieren auf der Kupfer(111)-Oberfläche (und allen anderen kalten Oberflächen des Kryostaten) und führen bei Verwendung der vorgenannten Parameter zu einer Bedeckung von weniger als $0,01$ Monolagen auf der Oberfläche. Da durch das Öffnen der Strahlungsschilde unweigerlich die Temperatur des Mikroskopkopfs in dieser Zeit auf etwa 15 K steigt, obwohl dieser weiter arretiert ist, wird zuerst CO eindosiert; die Adatome werden erst im letzten Schritt aufgedampft, weil sie sonst bei dieser Temperatur auf der Oberfläche diffundieren und sich an Stufenkanten anlagern oder Cluster bilden würden.

Die Adatome werden über selbst gebaute Verdampfer direkt auf die kalte Probe im Mikroskopkopf aufgedampft. Konzipiert wurden diese Verdampfer von Maximilian Schneiderbauer [78] ursprünglich für das Verdampfen einzelner Eisenato-

me. Sie sind auf Probenträgern aufgebaut (s. Abb. 3.1b) und c)), damit sie wie die Proben im UHV-System bewegt, gelagert und ein- oder ausgeschleust werden können. Dies hat den Vorteil, dass defekte Verdampfer schnell ersetzt werden können und dafür nicht das UHV-System geöffnet werden muss, was inklusive Aufwärmen, Ausbacken und erneutem Einkühlen des Mikroskops mindestens acht Tage dauern würde. Die Probenträger können in eine Halterung vor den Türen der Strahlungsschilde eingesetzt werden, die die elektrische Kontaktierung vornimmt und so in der Analysekammer platziert ist, dass die Verdampfer in direkter Flucht zur Probenoberfläche in einem Abstand von ca. 25 cm liegen. Auf den Probenträgern aus Tantal ist ein isolierter Schleifkontakt, ebenfalls aus Tantal, aufgebaut, an dem im Falle des Eisen- und Kupferverdampfers ein Ende einer Drahtwendel aus 125 μm dickem Wolframdraht² befestigt ist (s. Abb. 3.1b)). Das andere Ende des Drahts wird mit einem Tantalstreifen und Tantalschrauben am Probenträger festgeklemmt. Die Wahl des Werkstoffs fiel deswegen auf Tantal, weil es einen sehr hohen Schmelzpunkt hat und in direktem Kontakt mit dem im Betrieb gelbweiß glühenden Wolframdraht steht. Edelstahl an diesen Stellen würde den Temperaturen nicht standhalten und massiv ausgasen. Innerhalb der eng gewickelten Drahtwendel wird ein Stück hochreiner Eisen³- bzw. Kupferdraht⁴ mit 1 mm Durchmesser und wenigen Millimeter Länge platziert. Zum Verdampfen wird ein konstanter Strom durch das Wolframfilament geschickt, der das Filament selbst und den zu verdampfenden Draht zum Glühen bringt. Um den Verdampfer auszugasen und damit von anhaftenden Kontaminationen (wie z. B. Oxiden) zu befreien, wird der Strom dabei langsam von null auf den Sollwert erhöht, bei dem der Draht verdampft. Dieser Stromwert muss je nach Größe des Eisen- oder Kupferdrahts empirisch bestimmt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Schmelztemperaturen der Elemente ergibt sich ein ungefähre Richtwert von 2,30 A für Eisen und 1,35 A für Kupfer, wobei der Strom verringert werden muss, je kleiner das Drahtstück durch sein Verdampfen wird. Während der Eisenverdampfer nach dem Zusammenbau sofort betrieben werden kann, ist der Kupferverdampfer einmalig mit höheren Strömen (hier bis 1,65 A) zu konditionieren [80]. Dabei schmilzt das Kupferstück beim ersten Aufheizen, formt sich kurzzeitig zu einer Art Tropfen und schmilzt dann in die Wolframdrahtwendeln ein. In diesem Zu-

² W557516, Wolframdraht, Durchmesser 0,125 mm, Reinheit 99,98 %, gehärtet, Advent Research Materials Ltd, Oxford, England

³ FE005180, Eisen (Fe) Draht, Durchmesser 1,0 mm, hochrein (> 99,99 %), Goodfellow GmbH, Freiburg im Breisgau

⁴ CU005295, Kupfer (Cu) Draht, Durchmesser 1,0 mm, hochrein (> 99,99 %), Goodfellow GmbH, Freiburg im Breisgau

stand steigt schlagartig die thermische Ankopplung des Kupfers an das Filament und der Strom muss sofort auf etwa 1,2 A reduziert werden, da sonst das gesamte Kupfer binnen weniger Sekunden verdampft. Um diesen Prozess kontrollieren zu können, hat sich dessen Beobachtung mit einer Videokamera bewährt. Beim Siliziumverdampfer wird kein Wolframfilament verwendet, da damit das Stück eines Siliziumwafers nicht ausreichend hoch erhitzt werden kann. Stattdessen wird ein ca. 2 mm mal 14 mm kleines Stück aus einem 500 μm dicken Siliziumwafer⁵ direkt auf den Probenträger und den isolierten Schleifkontakt geklemmt, um das Siliziumstück durch direkten Stromfluss zu verdampfen (s. Abb. 3.1c)). Für die angegebene Größe des Siliziumstücks ist ein Strom von 5,83 A nötig. Es sollte ein möglichst kleines Stück Silizium verwendet werden, da sonst so hohe Ströme zum Verdampfen benötigt werden, dass die Leistungsgrenze des Netzteils oder die Spezifikation der verwendeten Vakuumdurchführungen und Kabel überschritten werden können. Die Aufdampfdauer beträgt für alle Verdampfer nur wenige Sekunden, sodass die Türen der Strahlungsschilde nur kurze Zeit geöffnet werden müssen und die Mikroskopkopftemperatur dabei unter 10 K bleibt. Es sei hier angemerkt, dass für die späteren Messungen jeweils nur eine Spezies von Adatomen gleichzeitig aufgedampft werden und zuvor jeweils, wie beschrieben, die Kupferoberfläche gereinigt und CO eindosiert wird.

Abbildung 3.2a) zeigt beispielhaft ein STM-Topographiebild der fertig präparierten Cu(111)-Oberfläche mit einzelnen adsorbierten CO-Molekülen und Eisen-Adatomen, das mit einer Metallspitze aufgenommen ist. Die Korrugation auf der blanken Kupfer(111)-Oberfläche entsteht durch das Interferenzmuster stehender Wellen, die sich durch Streuung des zweidimensionalen Elektronengases an Adsorbaten, Punktdefekten und Stufenkanten bilden [81]. Die Eisen-Adatome erscheinen in dem Bild als Erhöhungen von ca. 105 pm relativ zur Kupferoberfläche, die CO-Moleküle dagegen als ca. 52 pm tiefe Löcher. Letzteres kommt daher, dass sich durch die Adsorption eines einzelnen CO-Moleküls an die Cu(111)-Oberfläche an dessen Ort die Zustandsdichte der Elektronen an der Fermienergie reduziert [82] und der Abstandsregler die Spitze daher näher an die Probe fahren muss, um den Tunnelstromsollwert zu erreichen. Die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur (kurz fcc, engl. *face-centered cubic*) von Kupfer führt zu einem hexagonalen Gitter in ihrer (111)-Ebene (s. Abb. 3.2b)). Der Nächste-Nachbar-Abstand zwischen zwei Oberflächenatomen beträgt 255 pm. Entlang der [111]-Richtung weist der

⁵ S42187, Siliziumwafer, Orientierung $\langle 100 \rangle$, n-dotiert, WaferNet, Inc., San Jose, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika

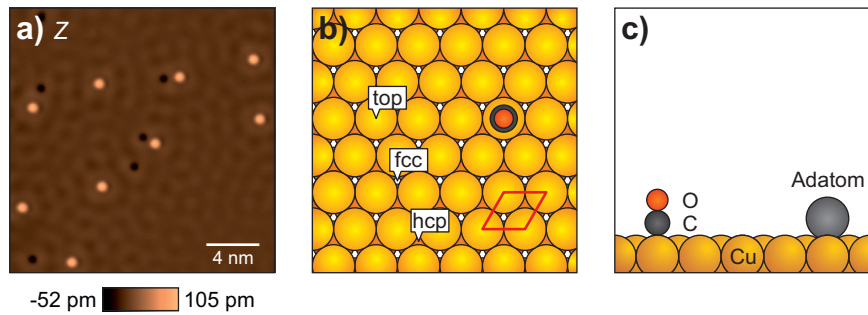


Abbildung 3.2: **a)** STM-Topographiebild der Cu(111)-Oberfläche mit adsorbierten CO-Molekülen und einzelnen Eisen-Adatomen bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ bei -10 mV Biasspannung. Die Farbskala ist so gewählt, dass der Z-Wert der Kuperoberfläche etwa null entspricht. Die Adatome erscheinen als Erhöhungen, die CO-Moleküle als Löcher. Zusätzlich ist die Streuung des zweidimensionalen Elektronengases der Oberfläche sichtbar. **b)** Ansicht von oben auf das Modell der (111)-Oberfläche mit drei unterschiedlichen Adsorptionsplätzen, der Oberflächeneinheit (rote Raute) und einem CO-Molekül. **c)** Seitenansicht auf das Modell der Oberfläche. Das CO-Molekül adsorbiert mit seinem Kohlenstoffatom über einem Kupferoberflächenatom (*top*) und steht senkrecht zur Oberfläche. Der Adsorptionsplatz der Adatome wird in Abschnitt 5.3 bestimmt.

Kristall eine ABC-Stapelfolge mit einem Abstand von 208 pm auf. Daraus ergeben sich zwei verschiedene Muldenplätze an der Oberfläche in (111)-Orientierung: Beim fcc-Platz befindet sich kein Atom in der Lage darunter, beim hcp-Platz (engl. *hexagonal closed-packed*) dagegen schon. Das CO-Molekül bindet mit dem Kohlenstoffatom an ein Kupferoberflächenatom (engl. *top*) und steht senkrecht zur Oberfläche [83, 84] (s. Abb. 3.2c)). Die Adsorptionsplätze der einzelnen Adatome werden in Abschnitt 5.3 bestimmt.

3.3 Spitzenpräparation und -funktionalisierung

In dieser Arbeit werden qPlus-Sensoren mit Metallspitzen aus Wolframdraht mit den Durchmessern $125 \mu\text{m}$ oder $50 \mu\text{m}$ verwendet (s. Abb. 2.4 auf S. 13). Der jeweilige Draht wird dazu vor dem Einbau des Sensors in das Mikroskop elektrochemisch zu einer im Lichtmikroskop scharfen Spitzen geätzt [85, 86]. Durch die zusätzliche Masse der Spitze reduziert sich die Resonanzfrequenz des qPlus-Sensors ohne Spitze von $32,768$ auf ca. 20 bis 30 kHz , je nach Durchmesser und Länge des verbleibenden Drahts. Da Wolfram bei Kontakt mit Sauerstoff und bereits auch während des Ätzens oxidiert und diese Oxidschicht nicht leitfähig ist, muss

sie nach dem Einbau des Sensors ins Mikroskop, anschließendem Ausbacken und Abkühlen des Mikroskops darin durch Feldemission [43, 77] und/oder kontrollierte Kollisionen der Spitze mit der Probe entfernt werden. Dazu wird die Spitze im Bereich von weniger als einem bis hin zu mehreren hundert Nanometer in die saubere Kupferprobe hineingefahren. Erfahrungsgemäß führt ein tieferes Hineinfahren (engl. *poking*) zu einer größeren Änderung der Spitze als ein weniger tiefes. Damit während des Kontakts keine Adatome oder CO-Moleküle von der Probe bei starken Kollisionen aufgepickt werden, ist es ratsam, für diese Form der Spitzenpräparation noch keine Adatome und auch kein oder nur sehr wenig CO auf die Oberfläche aufzubringen. Durch den vielfachen Kontakt der Spitze ist anzunehmen, dass die Wolframspitze dabei vorne mit Kupferatomen terminiert wird. Die Schärfe der Spitze lässt sich in einem ersten Schritt anhand der Frequenzverschiebung Δf über der glatten Kupferoberfläche beurteilen. Als Referenzabstand wird hier immer die aktive Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle = 100 \text{ pA}$ bei einer Biasspannung von -10 mV und 50 pm Schwingungsamplitude gewählt. Je negativer die Frequenzverschiebung für diese Parameter ist, desto höher ist die attraktive Kraft zwischen Spitze und Probe und umso stumpfer ist die Messspitze. Das Adjektiv „stumpf“ ist hier im mikroskopischen Sinne zu verstehen, da hauptsächlich die ersten 10 nm der Spitze zur Gesamtkraft beitragen [53]. Die Kollisionen mit der Probe sollten solange (mit verschiedenen Tiefen) wiederholt werden, bis die Frequenzverschiebung möglichst nahe an null ist. Typischerweise erreicht man Werte im Bereich von -3 bis -1 Hz für die oben angegebenen Regelungsparameter und Resonanzfrequenzen.

Ist dies erfüllt, wird im nächsten Schritt die Zahl der Frontatome der Spitze [23] mithilfe der COFI-Methode bestimmt [27]. COFI steht für engl. *carbon monoxide front atom identification*. Dazu wird die Spitze im geringen Abstand bei deaktivierter oder auch aktivierter Abstandsregelung über ein isoliertes CO-Molekül auf der Kupferoberfläche gerastert. Der Abstand ist dabei so zu wählen, dass das Molekül gerade nicht lateral manipuliert wird, um einen möglichst hohen Kontrast im Frequenzverschiebungsbild zu erhalten. Je nach Spitze sind dafür als Regelungsparameter (über der Kupferoberfläche) 5 bis 8 nA Tunnelstrom-Sollwert bei -10 mV Biasspannung und 50 pm Amplitude zu wählen. Das abgerasterte Kohlenstoffmonoxidmolekül auf der Kupferoberfläche wirkt effektiv als Spitze, die punktgespiegelt den Kraftgradienten zwischen der Messspitze und dem CO-Molekül abbildet. Die Ergebnisse in Referenz [23], an der auch der Autor dieser Arbeit mitgewirkt hat, haben gezeigt, dass die ursprüngliche Interpretation der COFI-

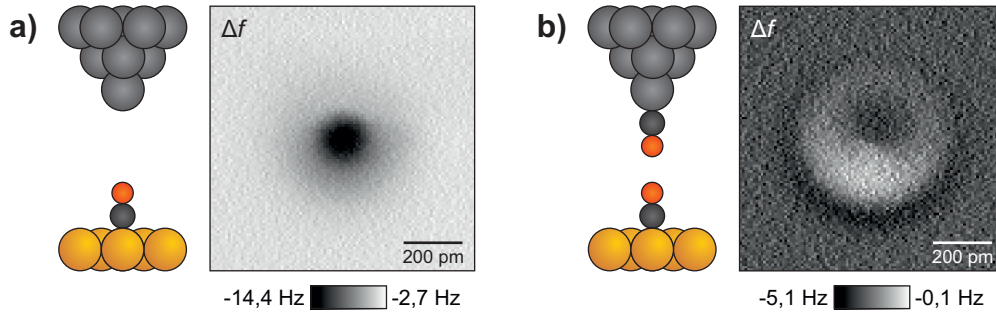


Abbildung 3.3: Spitzencharakterisierung mit der COFI-Methode [27]. Rastert man eine Metallspitze in geringem Abstand (hier $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 5,1 \text{ nA}$) über ein CO-Molekül auf der Kupferoberfläche, entspricht die Zahl der sichtbaren Senken im Frequenzverschiebungsbild der Zahl der Frontatome an der Spitze [23]. Bild a) zeigt dieses für eine monoatomar scharfe Metallspitze. Diese Spitze wurde daraufhin mit einem CO-Molekül funktionalisiert. b) Ein erneutes Rasterbild mit dieser CO-terminierten Spitze über einem CO-Molekül auf der Oberfläche im größeren Abstand ($\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$) unterscheidet sich deutlich vom Frequenzverschiebungsbild mit der Metallspitze und zeigt die charakteristisch positivere Frequenzverschiebung über dem CO-Molekül im Zentrum gegenüber der Kupferoberfläche. Die Daten sind nicht gefiltert und wurden bei aktiver Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom gemessen. Weitere, gemeinsame Messparameter $A = 50 \text{ pm}$, $f_0 = 26,447 \text{ kHz}$, $U_b = -10 \text{ mV}$

Bilder falsch ist und die Senken in den Kraft- oder Frequenzverschiebungsbildern nicht die Bindungssymmetrie des Frontatoms an die zweite Atomlage widerspiegeln, sondern die Zahl der Senken der Zahl der Frontatome an der Metallspitze entspricht⁶. Liefert das Frequenzverschiebungsbild in geringem Abstand nur eine solche Senke (s. Abb. 3.3a)), ist die Spitze an ihrem Ende monoatomar. Aus der Erfahrung des Autors lässt sich meist bereits auch direkt aus dem Wert der maximalen Tiefe Δz_{max} eines CO-Moleküls gegenüber der Kupferoberfläche beim Abrastern mit Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ und -10 mV Biasspannung abschätzen, aus wie vielen Frontatomen die Spitze besteht: Für $\Delta z_{\text{max}} \in [52 \text{ pm}, 58 \text{ pm}]$ ist die Spitze üblicherweise monoatomar, für $\Delta z_{\text{max}} \lesssim 52 \text{ pm}$ meist aus mehreren Frontatomen zusammengesetzt. Die COFI-Methode dient dann lediglich der Überprüfung und dem Bestimmen einer etwaigen Verkipfung, die sich anhand der Radialsymmetrie des Frequenzverschiebungsbildes und eines eventuell sichelförmigen Bereichs positiverer Frequenzverschiebung um die Senke herum feststellen lässt [27, 87]. Ist die Spitze monoatomar und nicht oder nur minimal verkippt, kann sie im nächsten Schritt mit einem CO-

⁶ In Ref. [27] wird gezeigt, dass dieselbe Information wie in den Frequenzverschiebungsbildern prinzipiell auch aus differentiellen Tunnelstrombildern extrahiert werden kann, was die Methode auch für Benutzer eines reinen Rastertunnelmikroskops zugänglich macht.

Molekül funktionalisiert werden. Ansonsten reicht es üblicherweise aus, die Spitze nur ein bis zwei Nanometer in Probe zu fahren, um die Konfiguration der Frontatome zu ändern, solange die Frequenzverschiebung größer als die oben genannten -3 Hz bleibt. Wird die Spitze durch die Kollisionen immer stumpfer, empfiehlt es sich, sie ein- oder mehrmals deutlich tiefer in die Probe hineinzufahren.

Um die monoatomare Metallspitze mit einem CO-Molekül zu funktionalisieren⁷, wird ein solches Molekül von der Kupferoberfläche an die Spitze transferiert. Dies erfolgt nach einer leicht abgewandelten Methode, die erstmals von Bartels *et al.* [10] vorgestellt wurde⁸. Zunächst wird erneut ein COFI-Bild über dem aufzupickenden CO-Molekül aufgenommen, um das attraktive Kraftminimum und damit den genauen Ort des Moleküls anhand des Minimums im Frequenzverschiebungsbild ausfindig zu machen. Im nächsten Schritt wird die Spitze genau über diesem Minimum platziert und bei eingeschalteter Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom dessen Sollwert auf 2 nA bei -10 mV Biasspannung angepasst (weiterhin $A = 50\text{ pm}$). Anschließend wird die Biasspannung langsam auf $-2,4\text{ V}$ verringert. Die aktive Abstandsregelung fährt dabei die Spitze immer weiter von der Probe weg, um den gemittelten Tunnelstrom weiterhin bei 2 nA zu halten. Nun wird die Abstandsregelung abgeschaltet und der Abstand zwischen der Spitze und Probe manuell in Pikometer-Schritten reduziert, während der Wert des gemittelten Tunnelstroms beobachtet wird. Durch das Verkleinern des Abstands steigt dieser Wert sukzessive an, bis er abrupt entweder ansteigt oder abfällt. Ein Ansteigen bedeutet, dass sich das CO-Molekül nicht mehr zwischen Spitze und Kupferprobe befindet, sondern seitlich weggesprungen, ins Vakuum desorbiert oder an die Seite der Spitze, nicht jedoch ans Frontatom derselben adsorbiert ist. Ein plötzlicher Abfall des Tunnelstroms ist ein charakteristisches Zeichen dafür, dass das CO-Molekül an das Frontatom der Spitze adsorbiert ist und damit eine CO-terminierte Messspitze (kurz CO-Spitze) hergestellt ist. Ein weiteres Indiz dafür ist eine um ca. 1 Hz gefallene Frequenzverschiebung über der blanken Kupferoberfläche bei $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100\text{ pA}$, $U_b = -10\text{ mV}$ und $A = 50\text{ pm}$ gegenüber dem Wert mit der Metallspitze zuvor. Ob die Metallspitze nun mit einem CO-Molekül terminiert ist, lässt sich letztlich durch ein erneutes COFI-Bild bei einem im Vergleich

⁷ Erfahrungsgemäß funktioniert das Aufpicken eines CO-Moleküls nur mit einer monoatomaren Spitze.

⁸ Den dieser Methode zugrunde liegende Mechanismus der Desorption des Kohlenstoffmonoxidmoleküls von der Kupferoberfläche und Adsorption an der Spitze beschreiben Bartels *et al.* in einer separaten Veröffentlichung [88].

3 Experimenteller Aufbau

zur Metallspitze viel kleineren Tunnelstromsollwert von 100 pA, wieder -10 mV Biasspannung und $A = 50$ pm überprüfen (s. Abb. 3.3b)). Die Frequenzverschiebung über dem CO-Molekül auf der Oberfläche ist nun deutlich positiver als die über der Kuperoberfläche um das Molekül herum und damit invertiert zum Fall der Metallspitze. In dem in diesem Bild gewählten Abstand treten bereits Artefakte der CO-Verbiegung auf [9, 28]: Das Frequenzverschiebungsbild weist nicht mehr die Radialsymmetrie des Systems CO-CO auf und das abgebildete CO-Molekül erscheint lateral deutlich größer als bei größeren Spitzen-Proben-Abständen.

4 Eingeschränkte Gültigkeit derzeitiger Kraftentfaltungsmethoden

*Der Inhalt dieses Kapitel stützt sich zum einem großen Teil auf unsere Publikationen [arXiv:1709.07571](https://arxiv.org/abs/1709.07571) [cond-mat.mes-hall] sowie *Nature Nanotechnology* **13**, 1088 (2018). Sie entstanden in Zusammenarbeit mit John E. Sader^{1,2} und Barry D. Hughes², die die mathematischen Hintergründe erarbeitet haben.*

Der Begriff Rasterkraftmikroskopie impliziert, dass man mit dieser Variante der Mikroskopie Kräfte misst. In der Frequenzmodulations-Rasterkraftmikroskopie wird jedoch nicht die Kraft F direkt gemessen, sondern die Frequenzverschiebung Δf , die analytisch durch die Gleichung

$$\Delta f(z_b) = \frac{f_0}{\pi k A^2} \int_{-A}^A F(z_b - q) \frac{q}{\sqrt{A^2 - q^2}} dq \quad (4.1)$$

gegeben ist [57]. Die Parameter f_0 , k und A bezeichnen darin die Resonanzfrequenz, die Sensorsteifigkeit und die Schwingungsamplitude. Gleichung (4.1) besagt, dass die Frequenzverschiebung $\Delta f(z_b)$ durch eine Faltung der Kraft F mit der Gewichtungsfunktion $q/\sqrt{A^2 - q^2}$ im Intervall $[-A, A]$ um die Ruhelage z_b der Schwingung gegeben ist. Um aus der (im Experiment gemessenen) Frequenzverschiebung die Kraft zu erhalten, muss diese Gleichung nach der Kraft F aufgelöst werden; man spricht auch von Kraftentfaltung oder einer Inversion aus mathematischer Sicht. An der Form von Gl. (4.1) ist bereits zu erkennen, dass sich diese Gleichung nicht trivial nach F auflösen lässt.

¹ ARC Centre of Excellence in Exciton Science, The University of Melbourne, Victoria, Australien

² School of Mathematics and Statistics, The University of Melbourne, Victoria, Australien

Dieses Kapitel führt in die derzeit verbreitet verwendeten Kraftentfaltungsmethoden ein und zeigt, dass diese Grenzen aufweisen und nicht für jedes beliebige Kraft-Abstands-Gesetz gültig sind. Nach einem mathematischen Exkurs, der die Ursache für die Grenzen aufzeigt, wird ein sogenannter Wendepunkttest formuliert, der es ermöglicht, die Kraftentfaltung auf Gültigkeit zu prüfen. Abschließend wird dieser Test an einem Modellkraftgesetz und an experimentellen Beispielen angewendet und dargelegt, wie im Experiment vorzugehen ist, um Kräfte korrekt messen zu können.

4.1 Methoden der Kraftentfaltung

Es gibt eine Vielzahl mathematischer Ansätze, die Kraft aus der Frequenzverschiebung zu erhalten: analytische Lösungen im Limit sehr kleiner [5] wie auch großer Oszillationsamplituden [89], iterative Methoden [90, 91] oder noch komplexere Verfahren, in denen die Amplituden und Phasen der höheren Harmonischen [92] oder die Amplitudenabhängigkeit der Frequenzverschiebung [93] bekannt sein müssen. Aufgrund ihrer Anwendbarkeit für beliebige Schwingungsamplituden sind jedoch die Kraftentfaltungsverfahren von Sader und Jarvis [94] (im Folgenden Sader-Jarvis-Methode genannt) und das Verfahren von Giessibl [57] (Matrixmethode genannt) sehr verbreitet. Beide werden in den folgenden Unterabschnitten kurz vorgestellt.

4.1.1 Sader-Jarvis-Methode

Sader und Jarvis verwenden in ihrer Ableitung der Kraftentfaltung als Ortskoordinate nicht die Ruhelage des Sensors z_b , sondern den unteren Umkehrpunkt der Sensorschwingung $z_{ltp} = z_b - A$ („ltp“ für engl. *lower turnaround point*). Nach einer weiteren Substitution erhalten sie den zu Gl. (4.1) äquivalenten Ausdruck für die Frequenzverschiebung [94]

$$\Delta f(z_{ltp}) = -\frac{f_0}{\pi k A} \int_{-1}^1 F(z_{ltp} + A(1+u)) \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du. \quad (4.2)$$

Zunächst drücken Sader und Jarvis die Kraft $F(z_{ltp})$ durch ihre inverse Laplace-Transformierte $\tilde{F}(\lambda)$ aus:

$$F(z_{\text{ltp}}) = \int_0^\infty \tilde{F}(\lambda) e^{-\lambda z_{\text{ltp}}} d\lambda = \mathcal{L}\{\tilde{F}\}(z_{\text{ltp}}). \quad (4.3)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. (4.2) ein, erhält man³

$$\Delta f(z_{\text{ltp}}) \stackrel{(4.2)}{=} \frac{f_0}{kA} \int_0^\infty \tilde{F}(z_{\text{ltp}}) e^{-\lambda z_{\text{ltp}}} \underbrace{\mathcal{I}_1(\lambda A) e^{-\lambda A}}_{T(\lambda A)} d\lambda = \mathcal{L}\left\{\frac{f_0}{kA} T \tilde{F}\right\}(z_{\text{ltp}}), \quad (4.4)$$

Die Funktion $\mathcal{I}_1(x)$ bezeichnet dabei die modifizierte Besselfunktion erster Art und Ordnung. Der direkte Vergleich der Gleichungen (4.3) und (4.4) zeigt, dass sich die Kraft und die Frequenzverschiebung im Laplace-Raum, abgesehen von einem konstanten Vorfaktor, nur durch die Funktion $T = T(\lambda A) = \mathcal{I}_1(\lambda A) e^{-\lambda A}$ unterscheiden. Dies erlaubt, die Kraft explizit als Funktion der inversen Laplace-Transformierten der Frequenzverschiebung auszudrücken, indem man die inverse Laplace-Transformierten in Gl. (4.4) auf beiden Seiten bildet und anschließend nach \tilde{F} auflöst. Damit ergibt sich

$$F(z_{\text{ltp}}) \stackrel{(4.3)}{=} \mathcal{L}\{\tilde{F}\}(z_{\text{ltp}}) \stackrel{(4.4)}{=} \mathcal{L}\left\{\frac{kA}{f_0} \frac{1}{T(\lambda A)} \mathcal{L}^{-1}\{\Delta f\}(z_{\text{ltp}})\right\}. \quad (4.5)$$

Diese Gleichung stellt eine exakte Inversion von Gl. (4.2) dar, ist numerisch jedoch schwer zu berechnen. Daher ersetzen Sader und Jarvis die Funktion $T(\lambda A)$ in dieser Gleichung durch eine Näherung, die eine maximale Abweichung von 5 % von $T(\lambda A)$ aufweist, und können dann mithilfe fraktionaler Infinitesimalrechnung folgenden analytischen Ausdruck für die Berechnung der Kraft aus der Frequenzverschiebung angeben [94]:

$$F(z_{\text{ltp}}) = \frac{2k}{f_0} \int_{z_{\text{ltp}}}^\infty \left(1 + \frac{1}{8} \sqrt{\frac{A}{\pi(t - z_{\text{ltp}})}}\right) \Delta f(t) - \sqrt{\frac{A^2}{2(t - z_{\text{ltp}})}} \frac{d\Delta f(t)}{dt} dt. \quad (4.6)$$

Auch für das Potential $U(z_{\text{ltp}})$ leiten Sader und Jarvis analog einen analytischen Ausdruck her. Wenn, wie in der Praxis der Fall, die Frequenzverschiebung nicht als analytische Funktion, sondern als Satz aus diskreten Datenpunkten vorliegt, muss Gl. (4.6) numerisch ausgewertet werden. Eine mögliche Umsetzung dessen, die auch in dieser Arbeit durchgehend verwendet wird, ist in Ref. [95] beschrieben.

³ Dabei wurde das bestimmte Integral $\int_{-1}^1 e^{-au} \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du = -\pi \mathcal{I}_1(a)$ benutzt.

4.1.2 Matrixmethode

Die Matrixmethode von Giessibl [57] nutzt direkt die Tatsache, dass die Frequenzverschiebung im Experiment nicht als kontinuierliche Funktion des Ortes, sondern als Menge von N diskreten Datenpunkten $\Delta f_i := \Delta f(z_i)$ an verschiedenen Orten z_i mit $i = 1, \dots, N$ gemessen wird. Alle Abstände $\Delta z = z_i - z_{i+1}$ zwischen benachbarten Orten müssen dabei äquidistant sein. Die z -Achse ist hier von Giessibl so gewählt, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe für steigende i abnimmt⁴. Sind weiter alle $\Delta f(z) = 0$ für $z < z_1$, lässt sich Gl. (4.1) mit den vorhandenen Werten für die Frequenzverschiebung in Spaltenvektorform $\vec{\Delta f}$ und den gesuchten Kräften $F_{ts,i}$ auch in Spaltenvektorform \vec{F}_{ts} als lineares Gleichungssystem in Matrixform schreiben:

$$\begin{pmatrix} \Delta f_1 \\ \Delta f_2 \\ \vdots \\ \Delta f_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ w_{21} & w_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{N1} & w_{N2} & \cdots & w_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_{ts,1} \\ F_{ts,2} \\ \vdots \\ F_{ts,N} \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Die Matricelemente w_{ij} mit $i, j = 1, \dots, N$ darin sind durch

$$w_{ij} = \begin{cases} \frac{f_0}{\pi k A} \int_a^b \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du & \text{für } 0 \leq i-j \leq 2\alpha \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.8)$$

gegeben, mit den Integrationsgrenzen

$$a = 1 - \frac{2(i-j+1)}{2\alpha+1} \quad \text{und} \quad b = 1 - \frac{2(i-j)}{2\alpha+1} \quad (4.9)$$

sowie dem gerundeten, ganzzahligen Verhältnis aus Amplitude und z -Schrittweite $\alpha = \text{round}(A/\Delta z)$. Die Kraftwerte $F_{ts,i}$ ergeben sich nun aus der Multiplikation der inversen Matrix $(w_{ij})^{-1}$ von links an Gl. (4.7):

$$(w_{ij})^{-1} \vec{\Delta f} = (w_{ij})^{-1} (w_{ij}) \vec{F}_{ts} = \vec{F}_{ts}. \quad (4.10)$$

Die Matrixmethode verwendet, anders als die Sader-Jarvis-Methode, keine Näherung und erfordert das Berechnen und anschließende Invertieren der Matrix (w_{ij}) .

⁴ Die z -Achse ist damit antiparallel zur Definition in der Sader-Jarvis-Methode und in dieser Arbeit. Bei Verwendung der Matrixmethode wird dies entsprechend berücksichtigt.

4.1.3 Vergleich der Sader-Jarvis- und Matrixmethode

Für beide Kraftentfaltungsverfahren, die Sader-Jarvis- und die Matrixmethode, gibt es fertige und einfach zu nutzende MATLAB-Skripte [96], die in Ref. [95] zu finden sind. Beide Methoden setzen voraus, dass sowohl die Frequenzverschiebung wie auch deren Ableitung am letzten Datenpunkt, d. h. im größten Abstand zwischen Spitze und Probe, gegen null gehen. Bei der Matrixmethode muss zusätzlich der Ortsabstand zwischen den Datenpunkten (Δz) äquidistant sein. Sind diese Bedingungen erfüllt, liefern beide Kraftentfaltungsmethoden für die modellhaften Kraftgesetze von Morse und Lennard-Jones eine gute Übereinstimmung [94, 95].

Ein Vergleich der Methoden anhand experimenteller Daten ist in Abb. 4.1 dargestellt. Abbildung 4.1a) zeigt die Rohdaten dreier verschiedener Frequenzverschiebungskurven als Funktion des relativen Abstands z_{rel} über einem Kohlenstoffmonoxidmolekül, das auf einer Kupfer(111)-Oberfläche adsorbiert ist. Die Daten wurden mit einer Metallspitze gemessen; für Details zum experimentellen Aufbau und der Spitzen- wie Probenpräparation sei auf Kapitel 3 verwiesen. Der relative Abstand z_{rel} ist dabei so definiert, dass $z_{\text{rel}} = 0$ dem kleinsten, eingestellten Abstand zwischen der Spitze in Ruhelage und der Probe entspricht. Zwei der Frequenzverschiebungskurven wurden über dem CO-Molekül (Δf_{on}) und über der Kupferoberfläche (Δf_{off}) im selben Abstandsbereich aufgenommen. Die dritte ist die Differenz aus beiden, die sogenannte kurzreichweitige Frequenzverschiebung $\Delta f_{\text{sr}} = \Delta f_{\text{on}} - \Delta f_{\text{off}}$ („sr“ für engl. *short-range*). Diese enthält nur die zusätzliche Frequenzverschiebung über dem CO-Molekül gegenüber der Kupferoberfläche (s. Abschnitt 5.1.1 für mehr Details), erfüllt die oben genannten Bedingungen für Δf und $d\Delta f/dz$ am letzten Datenpunkt und lässt sich folglich mit der Sader-Jarvis- und Matrixmethode kraftentfalten. Die mit diesen Methoden kraftentfalteten Kurven sind in Abb. 4.1b) dargestellt. Bedingt durch die numerische Integration weisen die beiden, ungefilterten Kraftkurven sichtbar mehr Rauschen auf als die ungefilterte, kurzreichweitige Frequenzverschiebung in Abb. 4.1a). Beide Kraftkurven sind aber im Rahmen des Rauschens deckungsgleich; es lassen sich keine Unterschiede zwischen der Sader-Jarvis- und der Matrixmethode ausmachen.

Ein völlig anders Bild ergibt sich jedoch für Messungen über einzelnen Eisen-Adatomen und -clustern. Das Experiment mit Eisen-Adatomen wird später in Kapitel 5 ausführlich beschrieben; für experimentelle Details zur Erzeugung von Eisen-

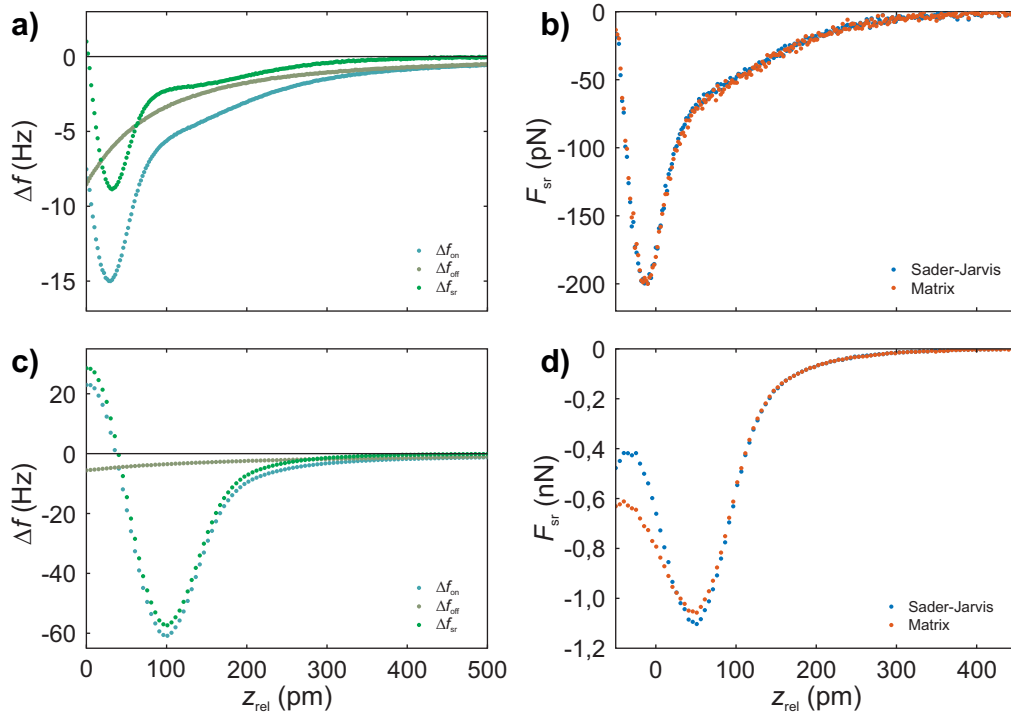


Abbildung 4.1: Vergleich der Sader-Jarvis- und Matrixmethode an zwei experimentellen Beispielen. **a)** Frequenzverschiebungskurven als Funktion des relativen Abstands z_{rel} über einem CO-Molekül (Δf_{on}), über der Kupferoberfläche (Δf_{off}) und der Differenz aus beiden, der sogenannten kurzreichweitigen Frequenzverschiebung (Δf_{sr}). **b)** Ergebnis der Kraftentfaltung der Frequenzverschiebungskurve in a) mit der Sader-Jarvis- und Matrixmethode. **c)** und **d)** analog für einen Eisen-Trimer. Anders als zuvor, zeigen sich hier jedoch stark verschiedene Kraftkurven für beide Kraftentfaltungsmethoden. Alle Spektren sind mit einer Metallspitze aufgenommen worden und die Daten sind nicht gefiltert. Messparameter für CO-Molekül $A = 50$ pm, $f_0 = 20,452$ kHz, $U_b = -1$ mV sowie für Fe-Trimer $A = 50$ pm, $f_0 = 20,438$ kHz, $U_b = -0,5$ mV

Clustern aus einzelnen Eisen-Adatomen sei auf Ref. [23] verwiesen. Entfaltet man mit beiden Kraftentfaltungsmethoden die kurzreichweitige Frequenzverschiebung Δf_{sr} , die sich aus der Differenz der Frequenzverschiebung über einem Eisen-Trimer (Δf_{on}) und der über der Kupferoberfläche (Δf_{off}) ergibt (s. Abb. 4.1c)), erhält man die in Abb. 4.1d) gezeigten Kraftkurven. Während sich beide Kraftkurven für $z_{\text{rel}} \geq 100$ pm identisch verhalten, lassen sich deutliche Unterschiede im Verlauf der Kraft für $z_{\text{rel}} < 100$ pm ausmachen: Das Kraftminimum liegt bei der Sader-Jarvis-Methode knapp 50 pN tiefer als bei der Matrixmethode und der Kraftgradient ist links des Minimums im selben Vergleich fast doppelt so groß, sodass beide Kraftkurven im kleinsten Abstand um 153 pN voneinander abweichen, was deutlich über den in der Sader-Jarvis-Methode eingeräumten Fehler von 5 % hin-

ausgeht [94]. Welche der beiden Kraftkurven nun die physikalisch korrekte ist oder ob vielleicht sogar beide Kraftkurven für den Eisen-Trimer falsch entfaltet sind, ist unklar. Ebenso könnten auch die Kraftkurven über dem CO-Molekül inkorrekt sein, obwohl diese identisch sind.

Da es das wünschenswerte Ziel der Rasterkraftmikroskopie ist, präzise und fehlerfrei Kräfte messen zu können, leiten sich daraus unmittelbar zwei wichtige Fragen ab: Warum liefern die Sader-Jarvis- und die Matrixmethode nicht immer eine identische Kraftkurve? Und woran erkennt man, beziehungsweise wie kann man sicherstellen, dass die Kraftentfaltung korrekt ist? Antworten auf diese Fragen werden im nächsten Abschnitt erarbeitet. Auch die Kraftkurven aus Abb. 4.1 werden im späteren Abschnitt 4.3.3 wieder aufgegriffen.

4.2 Kraftentfaltung als Inversionsproblem

Um die im vorangegangenen Abschnitt offengelegten Diskrepanzen bei der Kraftentfaltung experimenteller Daten zu verstehen, hilft ein Blick zurück auf das eigentliche mathematische Problem: Die Sader-Jarvis- wie auch die Matrixmethode sind zwei Kraftentfaltungsverfahren, um die Gleichung für die Frequenzverschiebung Δf als Funktion der Kraft F [94],

$$\Delta f(z_{\text{tp}}) = -\frac{f_0}{\pi k A} \int_{-1}^1 F(z_{\text{tp}} + A(1+u)) \frac{u}{\sqrt{1-u^2}} du, \quad (4.11)$$

nach der Kraft F aufzulösen. Mathematisch betrachtet handelt es sich dabei um ein inverses Problem. Gleichung (4.11) hat die Form einer sogenannten linearen Fredholmschen Integralgleichung 1. Art [97]. Eine direkte numerische Lösung einer solchen Gleichung stellt inhärent ein sogenanntes schlecht gestelltes Problem⁵ (im Englischen *ill-posed problem*) dar. Das bedeutet, dass die Lösung – hier die gesuchte Kraft F – extrem sensitiv auf beliebig kleine Fehler der abhängigen Variablen ist. Ein kleine Abweichung in der Amplitude A oder der Frequenzverschiebung $\Delta f(z_{\text{tp}})$, kann daher zu einem falschen, unphysikalischen Kraftverlauf $F(z_{\text{tp}})$ führen. Oft führt auch ein Weichzeichnungseffekt des Integralkerns, dessen

⁵ Die Bezeichnung „schlecht gestellt“ ist hier nicht im buchstäblichen Sinne zu verstehen, sondern geht auf die Definition eines mathematischen Problems von J. Hadamard [98] zurück. Dieser stellte Bedingungen auf, mit denen das Problem „gut gestellt“ oder „schlecht gestellt“ heißt (s. etwa Ref. [99]). Letzterer Begriff bedeutet explizit nicht, dass das Problem im Sinne der Frage nach der Lösung besser formuliert werden könnte.

Definition gleich folgt, in einer solchen Integralgleichung dazu, dass Informationen im Originalsignal verloren gehen und das Inversionsproblem dadurch schlecht gestellt wird.

Die Kraftentfaltung wurde bisher nicht im Lichte eines schlecht gestellten Inversionsproblems betrachtet. Aber auch dort tritt neben Messabweichungen ein Weichzeichnungseffekt auf, da die Spitze mit einer endlichen Amplitude A oszilliert und die Kraft über diesen Amplitudenbereich mit einem Integralkern K gefaltet wird. Dass dies eine Faltung ist, wird klar, wenn man in Gl. (4.11) die Substitution $t := z_{\text{tp}} + A(1 + u)$ durchführt und die Gleichung anschließend in die typische Form einer Faltung bringt:

$$\Delta f(z_{\text{tp}}) \stackrel{(4.11)}{=} \int_{z_{\text{tp}}}^{\infty} F(t)K(t - z_{\text{tp}})dt = (F * K)(z_{\text{tp}}). \quad (4.12)$$

Der Integralkern $K(x)$ ist dann durch

$$K(x) = \frac{f_0}{\pi k A^2} \frac{A - x}{\sqrt{x(2A - x)}} [H(x) - H(x - 2A)] \quad (4.13)$$

gegeben, wobei H der Heaviside-Funktion entspricht. Durch letztere ist $K(x)$ nur im Bereich $0 \leq x \leq 2A$ von null verschieden (s. Abb. 4.2a)). Es sei hier angemerkt, dass Gl. (4.12) mit dem Integralkern aus Gl. (4.13) immer noch äquivalent zu Gl. (4.11) ist. Um zu zeigen, dass die Faltung einen Weichzeichnungseffekt verursacht, betrachten wir eine Stufenfunktion für die Kraft, $F(z) = F_0 H(z_0 - z)$, als Beispiel. Die Variable F_0 bezeichne dabei die Höhe der Stufe und z_0 ihren Ort. Die Stufenfunktion sowie die daraus berechnete Frequenzverschiebung sind in Abb. 4.2b) dargestellt. Als Parameter wurden $F_0 = 100$ pN und $z_0 = 500$ pm für die Stufenfunktion sowie $A = 50$ pm, $f_0 = 30$ kHz und $k = 1800$ N/m für die Berechnung der Frequenzverschiebung verwendet. Die scharfe Stufe bei $z = z_0$ geht in der Frequenzverschiebung verloren und wird stattdessen auf das Intervall $[z_0 - 2A, z_0]$ verschmiert (die Variable z bezeichnet hier den unteren Umkehrpunkt der Schwingung z_{tp}).

Wendet man nun die Sader-Jarvis- und Matrixmethode auf diese Frequenzverschiebungskurve an, um daraus wieder die ursprüngliche Kraft zu erhalten, ergeben sich die in Abb. 4.2d) dargestellten Kurven. Die Effekte des schlecht gestellten Problems treten deutlich hervor: Beide Kraftentfaltungsverfahren liefern nicht fehlerfrei die Stufenfunktion zurück, sondern weisen deutliche Abweichungen in Form

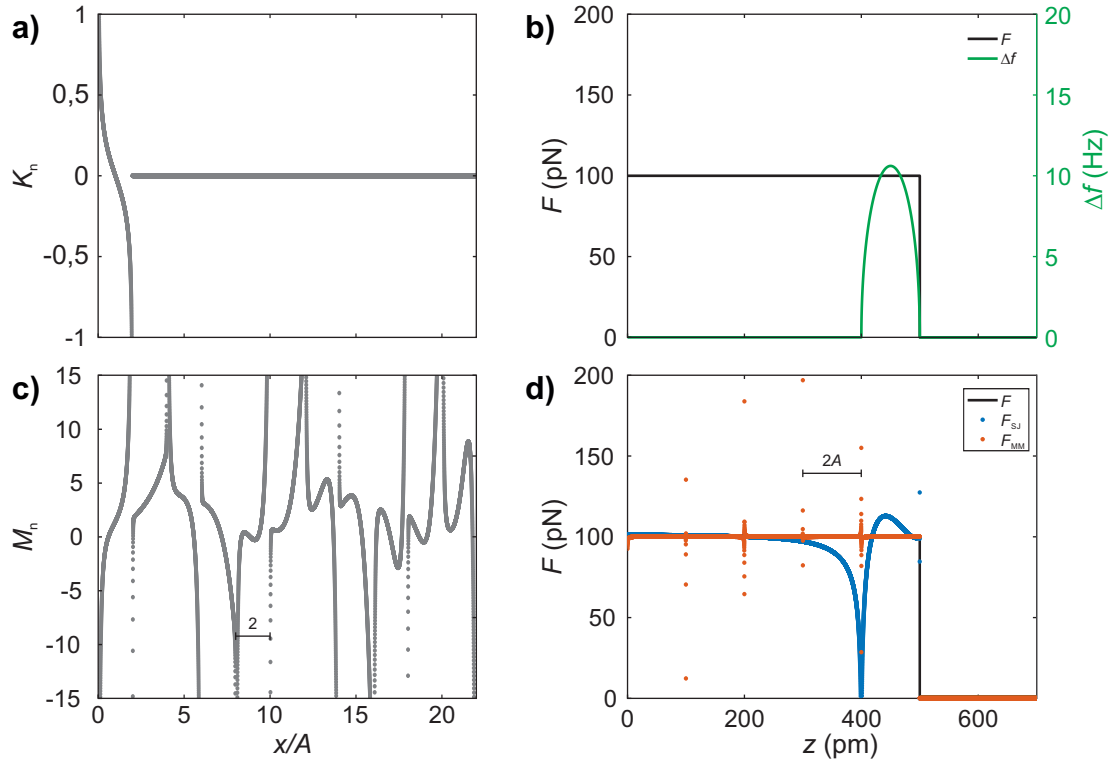


Abbildung 4.2: Kraftentfaltung als Inversionsproblem. **a)** Normierter Integral-kern $K_n(x) = \frac{kA^2}{f_0} K(x)$, der für die Faltung mit der Kraft gemäß Gl. (4.12) verwendet wird. **b)** Stufenfunktion $F(z) = F_0 H(z_0 - z)$ und daraus berechnete Frequenzverschiebung Δf mit den Parametern $F_0 = 100$ pN, $z_0 = 500$ pm sowie $A = 50$ pm, $f_0 = 30$ kHz und $k = 1800$ N/m. z bezeichnet für die Frequenzverschiebung hier den unteren Umkehrpunkt. **c)** Normierter, inverser Integralkern $M_n(x) = \frac{f_0}{kA^2} M(x)$, der in der Kraftentfaltung gemäß Gl. (4.14) auftritt. Beide Integralkerne wurden in MATLAB [96] mit einer Auflösung von 16 000 Punkten im Bereich $0 \leq x/A \leq 22$ berechnet; für $x < 0$ sind beide null. Es sei hier nochmal betont, dass diese Integralkerne für jedes beliebige Kraftgesetz gelten. **d)** Ergebnis der Kraftentfaltung der Frequenzverschiebungskurve in b) mit der Sader-Jarvis- und Matrixmethode. Dabei wurde die identische Amplitude wie beim Berechnen der Frequenzverschiebung verwendet. Für die Berechnungen in b) und d) wurde eine Auflösung von $\Delta z = 50$ fm gewählt. Die horizontalen Achsenbeschriftungen gelten jeweils auch für die Graphen in der oberen Reihe.

mehrerer Peaks für z -Werte links der Stufe auf. Während es bei der Sader-Jarvis-Methode ein breiter, negativer Peak bei $z = 400$ pm $= z_0 - 2A$ ist und sich im Bereich um diesen Abweichungen von der wirklichen Kraftkurve ergeben, liefert die Matrixmethode mehrere Peaks im Abstand von $2A$ und dazwischen eine gute Reproduktion des flachen Kraftverlaufs. Somit tritt deutlich zu Tage, dass durch das Verschmieren der scharfen Kraftstufe in der Frequenzverschiebung ein schlecht gestelltes Inversionsproblem vorliegt.

Die Ursache für die Peaks im gezeigten Beispiel erschließt sich aus dem allgemeinen inversen Integralkern $M(x)$, der, gefaltet mit der Frequenzverschiebung, wieder die Kraft ergibt:

$$F(z_{\text{ltp}}) = \int_{z_{\text{ltp}}}^{\infty} \Delta f(t) M(t - z_{\text{ltp}}) dt = (\Delta f * M)(z_{\text{ltp}}). \quad (4.14)$$

Diese Gleichung entspricht der inversen Form von Gl. (4.12). Der zugehörige, inverse Integralkern $M(x)$ weist von null verschiedene Werte für beliebige große Werte von x auf⁶ und lässt sich durch numerische Integration berechnen. Hierfür wurde die Matrixmethode und der Bereich $0 \leq x/A \leq 22$ mit einer Auflösung von 16 000 Punkten herangezogen. Das Ergebnis ist in Abb. 4.2c) dargestellt. Der inverse Integralkern $M(x)$ zeigt stark schwingendes Verhalten mit einer unendlichen Zahl an Singularitäten im Abstand von $2A$. Obwohl für die Kraftentfaltung im obigen Beispiel der Stufenfunktion die exakt selbe Amplitude wie beim Berechnen der Frequenzverschiebung verwendet wurde und sich daher die Singularitäten beim Integrieren auslöschen müssten, bleiben diese im Beispiel der Stufenfunktion bestehen. Der Grund dafür ist auf den ersten Blick subtil: Die Frequenzverschiebung und beide Integralkerne sind für einen endlichen Satz an z -Werten berechnet. Durch diese Diskretisierung entstehen numerische Fehler, die zu einer Desynchronisation zwischen der Frequenzverschiebung $\Delta f(z_{\text{ltp}})$ und dem inversen Integralkern $M(t - z_{\text{ltp}})$ führen und dadurch die Peaks im Beispiel erzeugen. Oder mit anderen Worten: Könnten die Berechnungen mit dem Computer numerisch exakt ausgeführt werden, wären hier keine Peaks vorhanden. In der Praxis ist numerisch exaktes Rechnen aber nicht möglich.

Unmittelbar daraus folgt jedoch auch, dass umgekehrt ein weiteres Verringern der Zahl der Datenpunkte den Fehler bei der Kraftentfaltung noch weiter verstärkt. Eine frühere Untersuchung hat dies bereits auch für Morse- und Lennard-Jones-Kraftgesetze gezeigt, ohne der Ursache nachzugehen, und eine starke Empfindlichkeit auf das Verhältnis zwischen Amplitude und z -Schrittweite ausgemacht [95]. Darin wird empfohlen, das Verhältnis solle über 50 liegen und ganzzahlig sein. Diese Empfindlichkeit gegenüber der Zahl an Datenpunkten ist in Abb. 4.3a) für die Stufenfunktion dargestellt. Vergrößert man den Abstand zwischen den einzelnen Datenpunkten Δz von 50 fm auf 5 pm (das Verhältnis $A/\Delta z$ ändert sich dadurch von 1000 auf 10), weist die Kraftkurve aus der Matrixmethode zusätzlich auch zwischen den Peaks Abweichungen von der tatsächlichen Kraftkurve auf.

⁶ $K(x)$ und $M(x)$ sind null für alle $x < 0$.

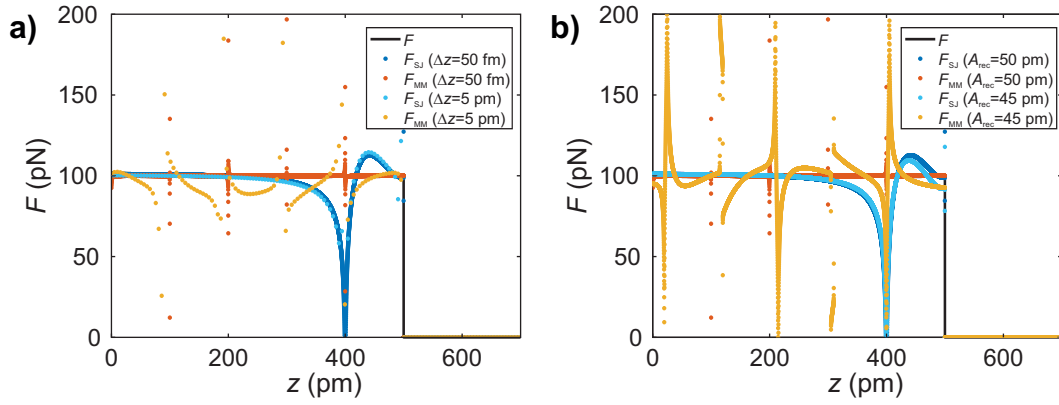


Abbildung 4.3: Einfluss der Auflösung und Amplitude auf die Kraftentfaltung des Stufenfunktionbeispiels. **a)** Wird der Abstand zwischen den einzelnen Δf -Datenpunkten Δz von ursprünglich 50 fm auf 5 pm vergrößert, treten in der Kraftkurve aus der Matrixmethode auch zusätzlich zwischen den Peaks Abweichungen von der Stufenfunktion auf. Die zurückgerechnete Kraftkurve aus der Sader-Jarvis-Methode behält trotz weniger Datenpunkte im Wesentlichen ihre Form. **b)** Wird die Kraftentfaltung mit einem Fehler in der Amplitude A_{rec} von 5 % ($A_{rec} = 45$ pm statt $A_{rec} = A = 50$ pm) durchgeführt (wieder $\Delta z = 50$ fm), weicht die Kraftkurve aus der Matrixmethode noch stärker von der Stufenfunktion ab als die Kurve mit korrekter Amplitude und ähnelt dem Aussehen des inversen Integralkerns (s. Abb. 4.2c)). Die Kurve aus der Sader-Jarvis-Methode weicht im Vergleich nur minimal von ihrem Verlauf mit korrekter Amplitude ab.

Der Wert 5 pm ist aber durchaus realitätsnah für eine experimentelle Messung gewählt, denn dort ist es aufgrund von Drift nicht möglich, beliebig lange beliebig viele Datenpunkte aufzunehmen. Des Weiteren führen kleine Abweichungen von der gemessenen Amplitude A_{rec} zur tatsächlichen Amplitude A – wie etwa bei einer falschen Kalibrierung – dazu, dass die Synchronisation zwischen $\Delta f(z_{ltp})$ und $M(t - z_{ltp})$ vollends gebrochen wird und das stark schwingende Verhalten des inversen Integralkerns K (vgl. Abb. 4.2c)) auch in der kraftentfalteten Kurve zutage tritt. Dies ist in Abb. 4.3b) für eine Abweichung von A_{rec} von 5 % illustriert und verdeutlicht einmal mehr, dass die Kraftentfaltung ein schlecht gestelltes Problem ist, mit seiner intrinsischen Eigenschaft, dass kleine Fehler in der Amplitude zu einem komplett falschen Kraftverlauf führen können. Auch Fehler in der z -Achse, etwa durch eine falsche Kalibrierung oder Piezokriechen im Experiment, können die Kraftentfaltung zu einem schlecht gestellten Problem machen. Dies sei aber hier nicht weiter behandelt.

Wie man an Abb. 4.3 sieht, ist die Sader-Jarvis-Methode unempfindlich gegenüber der Auflösung der Messdaten sowie einem Fehler in der Amplitude, die für die Kraftentfaltung genutzt wird. Letzteres ist unmittelbar aus der funktionalen Form

der Gl. (4.6) klar, die die Kraftentfaltung beschreibt: Die Amplitude ist lediglich ein Faktor im Integranden und bestimmt nicht direkt die Grenzen der Integration wie bei der Matrixmethode. Dass die Sader-Jarvis-Methode für die Stufenfunktion augenscheinlich stabilere Kraftkurven liefert, liegt daran, dass dieses Verfahren teilweise eine sogenannte Regularisierung aufweist. Typischerweise ersetzt man bei einer Regularisierung eines schlecht gestellten Problems den exakten inversen Operator, der zu Instabilitäten führt, durch einen genäherten, aber stabilen Operator [99]. Sader und Jarvis tun genau dies und erreichen durch das Nähern des Integralkerns der Inversionsgleichung (4.5) eine teilweise Regularisierung des Problems (vgl. Abschnitt 4.1.1) und machen ihre Methode damit unempfindlich gegenüber einem Fehler in der Amplitude. Dennoch erhält man mit ihrer Methode auch einen einzelnen Peak bei der Kraftentfaltung im Beispiel der Stufenfunktion oben. Für dessen Ursache werfen wir ein erneuten Blick auf die Herleitung der Sader-Jarvis-Methode. Sie nimmt implizit an, dass sich die zu entfaltende Kraft $F(z_{\text{ltp}})$ als Linearkombination aus Exponentialfunktionen,

$$F(z_{\text{ltp}}) = \int_0^{\infty} \tilde{F}(\lambda) e^{-\lambda z_{\text{ltp}}} d\lambda, \quad (4.15)$$

schreiben lässt (vgl. Abschnitt 4.1.1). Da Exponentialfunktionen auch Eigenfunktionen der Vorwärtsgleichung (4.11) sind [91], ergibt sich aus einem exponentiellem Kraftgesetz $F(z) \propto e^{-\lambda z}$ auch eine Frequenzverschiebung mit derselben exponentiellen Abstandsabhängigkeit, $\Delta f(z) \propto e^{-\lambda z}$. Dies bedeutet, dass die Abstandsabhängigkeit eines exponentiellen Kraftgesetzes – im Gegensatz zur Stufenfunktion – nicht weichgezeichnet wird und in der Frequenzverschiebung erhalten bleibt. Folglich handelt es sich um ein gut gestelltes Problem und die Kraftentfaltung liefert eine eindeutige und korrekte Lösung für alle Kraftgesetze, die sich als Linearkombination aus Exponentialfunktionen ausdrücken lassen. Gleichung (4.15) ist unmittelbar auch als Laplace-Transformation erkennbar, wobei $\tilde{F}(\lambda)$ die inverse Laplace-Transformierte der Kraft $F(z_{\text{ltp}})$ bezeichnet, sodass sich das folgende, allgemeine Kriterium für die Kraftentfaltung aufstellen lässt:

Existiert die inverse Laplace-Transformierte der Kraft nicht, kann das Inversionsproblem, die Kraft aus der Frequenzverschiebung zu entfalten, schlecht gestellt sein.

Die inverse Laplace-Transformierte $\tilde{F}(\lambda)$ existiert für alle Funktionen $F(z)$, die für $z > 0$ unendlich oft differenzierbar sind und für $z \rightarrow \infty$ gegen null ge-

hen [100]. Man spricht dabei auch von sogenannten glatten Funktionen. Bereits der Name der Stufenfunktion impliziert, dass diese nicht glatt sein kann. Sie ist an der Stelle $z = z_0$ nicht differenzierbar und folglich existiert ihre inverse Laplace-Transformierte nicht. Die Kraftentfaltung wird damit ein schlecht gestelltes Problem und die Sader-Jarvis-Methode kann die Stufenfunktion, wie zuvor gezeigt, nicht korrekt reproduzieren. Die modellhaften Kraftgesetze von Morse und Lennard-Jones dagegen sind aus Exponential- und Potenzgesetzen zusammengesetzt, die jeweils eine inverse Laplace-Transformierte besitzen. Daher verwundert es auch nicht, dass in früheren Untersuchungen der Kraftentfaltung mit diesen Kraftgesetzen [94, 95] kein Hinweis auf ein möglicherweise schlecht gestelltes Inversionsproblem berichtet wurde. Die in einer früheren Publikation gefundenen Artefakte [95] bei Verwendung der Matrixmethode für Kraftgesetze, die eine inverse Laplace-Transformierte besitzen, sind auf Diskretisierungsfehler zurückzuführen.

4.3 Wendepunkttest

Es ist außerordentlich schwierig, bei experimentellen Daten herauszufinden, ob das zugrunde liegende Kraftgesetz eine inverse Laplace-Transformierte besitzt und die Kraftentfaltung dadurch ein gut gestelltes Problem ist oder nicht. Auch mathematische Methoden der Funktionentheorie [100] helfen nicht weiter, da die Daten diskret vorliegen. Daher wird ein alternativer Test erarbeitet, um die Gültigkeit der Kraftentfaltung auch für experimentelle Daten zu beurteilen: der Wendepunkttest.

4.3.1 Empirische Herleitung

Dass das Inversionsproblem für die im vorherigen Abschnitt untersuchte Stufenfunktion schlecht gestellt ist, wird durch den plötzlichen, diskontinuierlichen Sprung an der Stufe verursacht. Eine Stufenfunktion erhält man auch aus der kontinuierlichen Funktion $F(z) = F_0 / [1 + (z/z_0)^n]$ im Grenzfall $n \rightarrow \infty$. Die Stufe tritt bei dieser Funktion am Wendepunkt $z_w = z_0$ auf, dem Punkt, an dem die zweite Ableitung der Kraft, $F''(z)$, null ist und die Krümmung der Funktion das Vorzeichen ändert ($F'''(z) \neq 0$). Da bei der Kraftentfaltung die Kraft an einem Ort z_{tp} von allen Frequenzverschiebungswerten an den Orten $z \geq z_{\text{tp}}$ abhängt (das ist

explizit in den Gleichungen (4.6) und (4.14) sichtbar), treten die Abweichungen in der entfalteten Kraftkurve von der tatsächlichen Kurve nur für z -Werte auf, die kleiner als z_w sind, also nur links vom Wendepunkt. Diese Beobachtung motiviert einen Test zur Gültigkeit der Kraftentfaltung, der auf der Längenskala der Änderung eines beliebigen Kraftgesetzes $F(z)$ an seinem Wendepunkt $z = z_w$ basiert. Der Ursprung von z sei dabei so gewählt, dass $z = 0$ dem kleinsten (gemessenen) Abstand entspricht.

Da die Spitze mit der Amplitude $2A$ schwingt, wird ein diskontinuierlicher Sprung in der Kraft, der eine Längenskala von null hat, auf eine endliche Breite $2A$ in der Frequenzverschiebung verschmiert (vgl. Beispiel der Stufenfunktion in Abb. 4.2). Die Amplitude A bestimmt folglich die minimale Längenskala der Frequenzverschiebung. Wenn die Längenskala L_w für einen Sprung in einem beliebigen Kraftgesetz $F(z)$ kleiner als die Amplitude A ist, geht diese Information demzufolge in der Frequenzverschiebung verloren. Die Form des Kraftgesetzes bestimmt daher zusammen mit der gewählten Amplitude, ob das Inversionsproblem beziehungsweise die Kraftentfaltung schlecht gestellt ist oder nicht. Die Längenskala L_w ist gegeben durch

$$L_w := \sqrt{\frac{-F'(z_w)}{F'''(z_w)}}. \quad (4.16)$$

Haben $F'(z_w)$ und $F'''(z_w)$ das gleiche Vorzeichen oder ist $F'(z_w) = 0$, tritt kein Sprung in der Kraft $F(z)$ auf und damit sind diese Fälle hier nicht relevant. Die erste Bedingung dafür, dass die Kraftentfaltung ungültig sein kann, lautet daher

$$L_w \lesssim A. \quad (4.17)$$

Eine weitere Bedingung lässt sich aus der Beobachtung ableiten, dass bei der Stufenfunktion die großen Abweichungen von der wirklichen Kraft in Form von scharfen Peaks erst im Bereich $z \lesssim z_w - 2A$ links vom Wendepunkt z_w auftreten (vgl. etwa Abb. 4.2d)). Ein Vergrößern der Amplitude schiebt diese ungewollten Peaks zu $z < 0$ außerhalb des gemessenen Bereichs. Umgekehrt ergibt sich damit die zweite Bedingung für eine möglicherweise ungültige Kraftentfaltung, wenn

$$A \lesssim \frac{z_w}{2}. \quad (4.18)$$

Kombiniert man die Gleichungen (4.17) und (4.18), erhält man den Amplitudenbereich

$$L_w \lesssim A \lesssim \frac{z_w}{2}, \quad (4.19)$$

in dem die Kraftentfaltung ungültig sein kann. Ob sie nun gültig oder ungültig, beziehungsweise allgemeiner gesprochen, ob das Inversionsproblem gut oder schlecht gestellt ist, wird daher direkt durch die Wahl der Amplitude A bestimmt. Eine von der Amplitude unabhängige Bedingung, mit der das Inversionsproblem gut gestellt ist, ergibt sich durch Umstellen und Umkehren von Gl. (4.19):

$$S(F) := \frac{z_w^2}{4} \frac{F'''(z_w)}{F'(z_w)} \gtrsim -1. \quad (4.20)$$

Damit lässt sich ein Wendepunkttest formulieren, der es erlaubt, die Gültigkeit der Kraftentfaltung einer Frequenzverschiebungskurve als Funktion des Abstands direkt nach der experimentellen Messung zu beurteilen. Das Flussdiagramm dazu ist in Abb. 4.4 dargestellt. Zunächst entfaltet man die Messdaten, um die Kraftkurve zu erhalten, und setzt den kleinsten Abstand zwischen Spitze und Probe auf $z = 0$. Hat die Kraftkurve keinen Wendepunkt, ist die Kraftentfaltung der kompletten Kurve gültig. Ist ein Wendepunkt vorhanden, prüft man, ob Gl. (4.20),

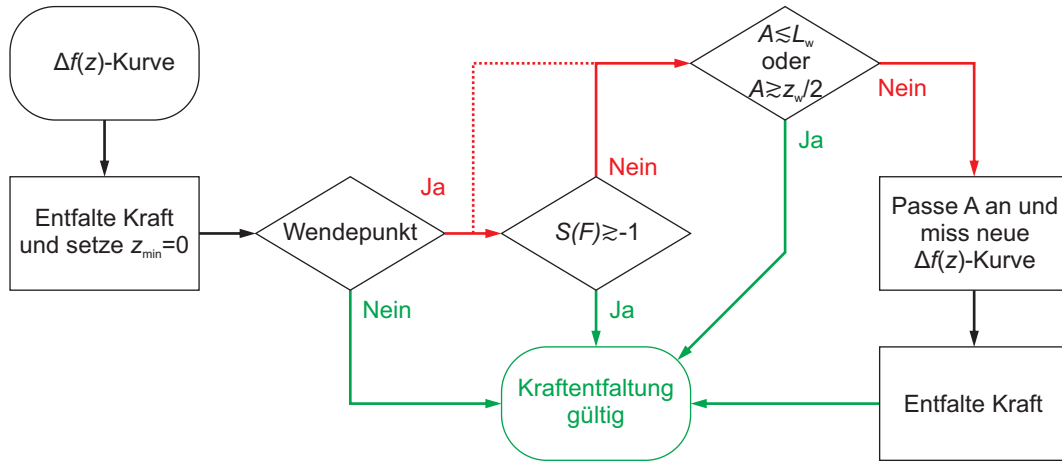


Abbildung 4.4: Flussdiagramm zum Wendepunkttest. Zunächst entfaltet man die Kraft aus der $\Delta f(z)$ -Kurve und sucht den Wendepunkt. Hat die Kraftkurve keinen Wendepunkt, ist die Kraftentfaltung gültig. Hat sie einen, überprüft man, ob $S(F) \gtrsim -1$ (Gl. (4.20)) erfüllt ist: wenn ja, ist die Kraftentfaltung gültig, wenn nicht, prüft man, ob $A \lesssim L_w$ oder $A \gtrsim z_w/2$ ist (alternativ lässt sich dies auch statt der Bedingung für $S(F)$ überprüfen, da diese davon abgeleitet ist). Ist dies erfüllt, ist die Kraftentfaltung gültig. Ansonsten ist eine neue $\Delta f(z)$ -Kurve mit angepasster Amplitude aufzunehmen und zu entfalten, um schließlich zu einer gültigen Kraftentfaltung zu gelangen. Sind mehrere Wendepunkt vorhanden, muss dieser Test für jeden dieser Punkte beginnend bei dem am größten z -Wert wiederholt werden. Auch unabhängig vom Wendepunkttest sind immer eine korrekte Kalibrierung und speziell für die Matrixmethode eine ausreichend feine Diskretisierung sicherzustellen.

$S(F) \gtrsim -1$, erfüllt ist. Trifft dies zu, ist das Inversionsproblem gut gestellt und die Kraftentfaltung gültig. Falls die Gleichung nicht erfüllt ist, überprüft man im nächsten Schritt, ob die gewählte Amplitude A bereits kleiner als L_w oder größer als $z_w/2$ ist. Alternativ lässt sich auch diese Bedingung direkt prüfen, da die Gleichung mit $S(F)$ daraus abgeleitet ist. Ist $A \lesssim L_w$ oder $A \gtrsim z_w/2$ erfüllt, ist die Kraftentfaltung gültig. Im anderen Fall muss die Amplitude entsprechend angepasst werden, damit eine neue $\Delta f(z)$ -Kurve aufgenommen und wieder die Kraft daraus entfaltet werden kann, um eine korrekt entfaltete Kraftkurve zu erhalten. Da die zweite Bedingung $A \gtrsim z_w/2$ die auftretenden Peaks nur außerhalb des gemessenen Bereichs ($z < 0$) verschiebt, der Bereich links des Wendepunkts aber bereits schon kleine Abweichungen in der Kraftentfaltung enthalten kann (s. Abb. 4.2d)), empfiehlt es sich, nach Möglichkeit $A \lesssim L_w$ bei einer neuen Messung zu wählen. Falls keine Anpassung der Amplitude mehr möglich ist, weil etwa der Wendepunkttest erst nachträglich durchgeführt wird, aber nötig wäre, kann nur der Bereich $z > z_w$ als korrekt entfaltet betrachtet und verwendet werden. Besitzt die Kraftkurve mehrere Wendepunkte, muss dieser Test immer am Wendepunkt beim größtmöglichen z -Wert begonnen werden und es müssen dann nacheinander alle Wendepunkte untersucht werden, da die Kraftentfaltung möglicherweise nur bis zum nächsten Wendepunkt gültig ist.

Unabhängig vom Wendepunkttest muss für eine auch quantitativ korrekte Kraftentfaltung die Amplitude korrekt kalibriert sein. Verwendet man die Matrixmethode, sollte zusätzlich noch überprüft werden, ob das Verhältnis aus Amplitude und z -Schrittweite groß genug gewählt ist, um Diskretisierungsfehler zu vermeiden.

4.3.2 Beispielanwendung auf Modellkraftgesetz

Der Ablauf und die Stärke des Wendepunkttests, um die Gültigkeit der Kraftentfaltung überprüfen, wird in diesem Abschnitt an einem Modellkraftgesetz exemplarisch vorgeführt. Als Kraftgesetz sei hier ein gaußförmiges Kraftgesetz $F(z) = F_0 \exp[-(z - z_0)^2/C]$ gewählt. Der Parameter F_0 beschreibt dabei den Scheitelwert der Kraft, z_0 die Position der Gaußkurve und C dessen Breite. Anders als ein Morse- oder Lennard-Jones-Kraftgesetz lässt sich das gewählte Beispiel nicht als Summe von Exponential- oder Potenzfunktionen schreiben. Das gaußförmige Kraftgesetz weist zwei Wendepunkte $z_{w\pm} = z_0 \pm \sqrt{C/2}$ auf, die den Wendepunkttest an diesen beiden Punkten ermöglichen. Da Abweichungen von der tatsächli-

chen Kraftkurve im Falle eines schlecht gestellten Inversionsproblems für $z < z_{w\pm}$ auftreten, ist zunächst der Wendepunkt beim größeren Abstand, z_{w+} , zu testen. Dem Flussdiagramm in Abb. 4.4 folgend, berechnet man für den Wendepunkttest zuerst die Bedingung $S(F) \gtrsim -1$, wie in Gl. (4.20) definiert. Für das analytische Kraftgesetz ist dies einfach möglich, und da die Gaußkurve zudem symmetrisch um z_0 ist, ist der Quotient aus dritter zu erster Ableitung an den beiden Wendepunkten $z_{w\pm}$ identisch; die Bedingung $S(F)$ für korrekte Kraftentfaltung berechnet sich zu

$$S(F) \stackrel{(4.20)}{=} -\frac{z_{w\pm}^2}{C} \gtrsim -1. \quad (4.21)$$

Wählt man $C = z_0^2/100$ und $z_0 = 500$ pm, ergibt sich

$$S(F) = \begin{cases} -115 & \text{für } z_{w+} \\ -86 & \text{für } z_{w-}. \end{cases} \quad (4.22)$$

Für diese Parameter ist die Bedingung $S(F) \gtrsim -1$ nicht erfüllt und die Kraftentfaltung kann folglich möglicherweise ungültig sein. Der Amplitudenbereich, in dem dies der Fall sein kann, ist durch Gl. (4.19) prognostiziert:

$$25 \text{ pm} \lesssim A \lesssim \begin{cases} 268 \text{ pm} & \text{für } z_{w+} \\ 232 \text{ pm} & \text{für } z_{w-}. \end{cases} \quad (4.23)$$

In Abb. 4.5a) bis c) sind die Ergebnisse der Kraftentfaltung mit der Sader-Jarvis- sowie der Matrixmethode für drei verschiedene Amplituden dargestellt, jeweils zwei außerhalb und eine innerhalb des Amplitudenbereichs, der eine falsche Kraftentfaltung liefern kann. Für jede Amplitude wurde dazu einzeln aus dem Kraftgesetz die Frequenzverschiebung mit Hilfe von Gl. (4.2) in MATLAB [96] mit einer z -Schrittweite von 0,1 pm berechnet. Als weitere Parameter wurden $F_0 = -100$ pN für das Kraftgesetz und $f_0 = 30$ kHz sowie $k = 1800$ N/m für die Berechnung der Frequenzverschiebung verwendet. Für $A = 15$ pm ist die Kraftentfaltung laut Gl. (4.23) korrekt, was sich auch in Abb. 4.5a) bestätigt: Die Kurve aus der Matrixmethode ist deckungsgleich mit der ursprünglichen Kraftkurve. Das Kraftminimum weist bei der Sader-Jarvis-Methode einen knapp 10 pN und damit um ca. 10 % kleineren Wert als das tatsächliche Minimum auf und auch die Kraftkurve weicht links davon im weiteren Verlauf von ihrem ursprünglichem ab. Das Ergebnis aus der Sader-Jarvis-Methode übersteigt damit ihren postulierten Fehler von 5 % aufgrund der Approximation des Integralkerns [94] um weitere 5 Prozentpunkte. Auch in einer anderen Studie wurde dies bereits festgestellt [101]. Mit der Wahl $A = 150$ pm

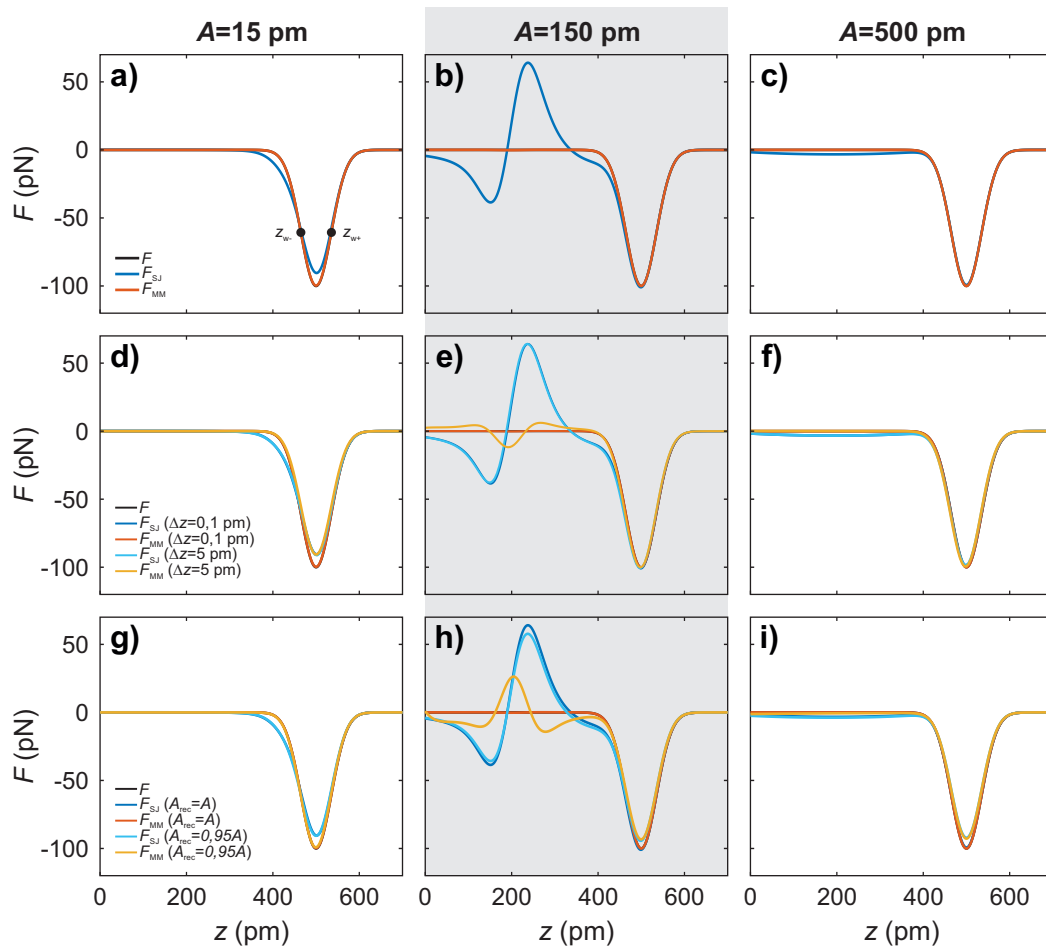


Abbildung 4.5: Vergleich der Kraftkurven aus der Sader-Jarvis- und Matrixmethode mit der tatsächlichen Kraft $F(z) = F_0 \exp[-(z - z_0)^2/C]$ für drei verschiedene Amplituden $A = 15 \text{ pm}$ (linke Spalte), $A = 150 \text{ pm}$ (mittlere Spalte) sowie $A = 500 \text{ pm}$ (rechte Spalte). Die Amplituden gelten jeweils für die komplette Spalte, die Legenden jeweils für die ganze Reihe. Die Amplituden sind entsprechend Gl. (4.23) so gewählt, dass die Kraftentfaltung für **a)** 15 pm und **c)** 500 pm gültig ist, während sie für **b)** 150 pm ein schlecht gestelltes Inversionsproblem repräsentiert. In der mittleren Reihe **d)** bis **f)** ist der Einfluss einer größeren z -Schrittweite von 5 pm (statt $0,1 \text{ pm}$) auf die Kraftentfaltung dargestellt. Die untere Reihe **g)** bis **i)** zeigt die Auswirkungen einer anderen Amplitude A_{rec} beim Rückrechnen der Kraft aus der Frequenzverschiebung, die mit der jeweiligen Amplitude A berechnet wurde. Für das Kraftgesetz sind die Parameter $C = z_0^2/100$, $F_0 = -100 \text{ pN}$ und $z_0 = 500 \text{ pm}$ sowie $f_0 = 30 \text{ kHz}$ und $k = 1800 \text{ N/m}$ für das Berechnen der Frequenzverschiebung in einer Schrittweite von $0,1 \text{ pm}$ gewählt.

wird die Kraftentfaltung laut Gl. (4.23) möglicherweise ungültig. Auch das spiegelt sich in Abb. 4.5b) deutlich wider: Links des näheren Wendepunkts z_{w-} beginnt die Sader-Jarvis-Kraftkurve zu schwingen und weicht um bis zu 64 pN vom eigentlich flachen Verlauf der Kraft ab. Die Kurve aus der Matrixmethode zeigt weiterhin eine hervorragende Reproduktion der tatsächlichen Kraftkurve, obwohl die Kraftentfaltung für diese Amplitude ein schlecht gestelltes Problem darstellt. Grund dafür ist, dass zum einen anders als bei der Stufenfunktion im vorherigen Abschnitt kein scharfer Sprung in der ursprünglichen Kraftkurve vorhanden ist und deswegen keine Singularitäten auftreten. Zum anderen ist die z -Schrittweite ausreichend fein gewählt, sodass dadurch die Diskretisierungsfehler klein genug und hier nicht sichtbar sind (auf das Ergebnis bei einer gröberen Schrittweite wird in Kürze eingegangen). Erhöht man die Amplitude weiter auf einen Wert von $A = 500$ pm, liegt die Amplitude wieder außerhalb des Bereichs aus Gl. (4.23), der die Kraftentfaltung zu einem schlecht gestellten Problem macht, und das Inversionsproblem wird wieder gut gestellt. Dieser Fall ist in Abb. 4.5c) illustriert. Beide Kraftentfaltungsmethoden reproduzieren die gaußförmige Kraftkurve für z -Werte rechts des linken Wendepunkts sehr exakt. Im flachen Verlauf links davon führt die Approximation des Integralkerns bei der Sader-Jarvis-Methode zu einer Abweichung von maximal 3,3 %.

Dass die Kraftentfaltung außerhalb des Amplitudenbereichs nach Gl. (4.23) ein gut gestelltes und innerhalb ein schlecht gestelltes Problem ist, wird in der zweiten und dritten Reihe von Abb. 4.5 von Figur d) bis i) klar. Hier sind zusätzlich zur originalen Kurve und zu den kraftentfalteten Kurven aus Figur a) bis c) zwei weitere Fälle untersucht: in der zweiten Reihe die Auswirkungen auf die Kraftentfaltung, wenn die Schrittweite von 0,1 pm auf einen im Experiment typischen Wert von 5 pm vergrößert wird, und in der dritten Reihe der Einfluss einer Amplitudenabweichung auf die Kraftentfaltung von der jeweilig tatsächlichen Amplitude. In jeder Spalte der Abbildung ist die Ausgangsamplitude A gleich und auch die Frequenzverschiebung wurde in jedem Szenario mit einer feinen Schrittweite von 0,1 pm berechnet, um keine Artefakte bereits vor der Kraftentfaltung zu erzeugen. Auf den ersten Blick auf die gesamte Abb. 4.5 sieht man, dass die Amplituden 15 pm und 500 pm, in der linken und rechten Spalte gezeigt, ein gut gestelltes Inversionsproblem sind und eine andere z -Schrittweite sowie eine Amplitudenabweichung bei der Kraftentfaltung keine deutlich anderen Kraftkurven zutage bringen, selbige für eine Amplitude von 150 pm (mittlere Spalte) aber signifikante Schwingungen in den kraftentfalteten Kurven zurückliefern, was typische Kenn-

zeichen des hier dann schlecht gestellten Problems sind. Im Detail: Für den gut gestellten Fall $A = 15$ pm und einer größeren z -Schrittweite von 5 pm, gezeigt in Abb. 4.5d), ändert sich die Form der Kraftkurve bei der Sader-Jarvis-Methode um weniger als 1 pN im Vergleich zur vorigen Form mit feinerer Schrittweite. Wie diese liefert auch die Matrixmethode hier einen knapp 10 pN und damit um ca. 10 % kleineren Wert für das Kraftminimum. Dies entsteht unmittelbar durch die nun größeren Diskretisierungsfehler, da das Verhältnis aus Amplitude zu Schrittweite nur 3 beträgt; das ist eine intrinsische Eigenschaft der Matrixmethode [95]. Für den schlecht gestellten Fall bei einer Amplitude von 150 pm (s. Abb. 4.5e)) beginnt auch die Kraftkurve aus der Matrixmethode im eigentlich flachen Verlauf links des Kraftminimums zu schwingen. Die Sader-Jarvis-Methode ist unempfindlich gegenüber einer gröberen Diskretisierung der Datenpunkte. Im wieder gut gestellten Inversionsproblem mit einer Amplitude von 500 pm, dargestellt in Abb. 4.5f), zeigt sich keine signifikante Veränderung der Kraftkurven bei weniger Datenpunkten gegenüber vielen. Auch die Matrixmethode liefert hier keine numerisch bedingten Abweichungen, da das Verhältnis aus Amplitude zu Schrittweite (500/5) sehr groß ist. Eine um 5 % kleinere Amplitude A_{rec} für die Kraftentfaltung statt der korrekten Amplitude A , die für das Berechnen der Frequenzverschiebung benutzt wurde, ergibt für den Fall $A = 15$ pm, dargestellt in Abb. 4.5g), interessanterweise weder eine signifikant abweichende Kraftkurve für die Sader-Jarvis- noch für die Matrixmethode, obwohl letztere darauf empfindlich ist. Im schlecht gestellten Fall $A = 150$ pm dagegen (s. Abb. 4.5h)), liefert auch die Matrixmethode bei einem Amplitudenfehler eine stark vom tatsächlichen Kraftverlauf verschiedene, oszillierende Kurve zurück. Die Sader-Jarvis-Methode verändert dabei nur leicht ihre ehedem schon falsche Kraftkurve, da in diesem Verfahren die Amplitude nur ein Skalierungsfaktor ist. Bei der Amplitude 500 pm wird das Inversionsproblem wieder gut gestellt und beide Kraftentfaltungsmethoden liefern gegenüber einer Entfaltung mit korrekter Amplitude ein knapp 8 pN und damit 8 Prozent flacheres Kraftminimum zurück.

Anhand dieses Beispiels lässt sich folgendes Fazit ziehen: Wählt man die Amplitude außerhalb des Bereichs, in dem die Kraftentfaltung ungültig sein kann (gegeben durch Gl. (4.19)), liefert die Kraftentfaltung mit der Matrixmethode eine bessere Übereinstimmung mit der tatsächlichen Kraftkurve als die Sader-Jarvis-Methode zurück. Dies gilt aber nur, solange die z -Schrittweite fein genug gewählt und die Amplitude zur Entfaltung verwendet wird, mit der auch die Frequenzverschiebung berechnet oder im Experiment gemessen wurde. Deswegen muss (wie auch

unabhängig davon) strikt auf eine korrekte Kalibrierung aller Messgrößen geachtet werden. Die Abweichungen im Sader-Jarvis-Verfahren entstehen durch seine Approximation des Integralkerns, die andererseits aber das Verfahren unempfindlicher gegenüber Amplitudenfehler macht. In diesem konkreten Beispiel reproduziert die Matrixmethode die ursprüngliche Kraftkurve auch für eine Amplitude, die das Inversionsproblem schlecht gestellt macht. Allgemein muss dies aber nicht notwendigerweise der Fall sein und der Wendepunkttest sollte in jedem Fall verwendet werden, um die passende Amplitude zu finden und die Kraftentfaltung damit gültig zu machen.

4.3.3 Beispielanwendung auf experimentelle Daten

In Abschnitt 4.1.3 wurden die Ergebnisse der Kraftentfaltung mit der Sader-Jarvis- und der Matrixmethode anhand zweier experimenteller Beispiele verglichen. Die Kraftkurven beider Kraftentfaltungsverfahren über dem Kohlenstoffmonoxidmolekül stimmten dabei überein, während die Kurven über dem Eisen-Trimer voneinander abwichen. Dies war der Auslöser für die nähere Untersuchung der Kraftentfaltung an sich. Mithilfe des Wendepunkttests lässt sich nun herausfinden, ob die Kraftentfaltung für die beiden Beispiele gültig ist oder die Amplitude so gewählt war, dass die Kraftentfaltung ein schlecht gestelltes Inversionsproblem ist, was die Abweichungen der Kraftkurven über dem Eisen-Trimer erklären könnte. Da es sich bei diesen Daten um experimentell gemessene und daher diskrete handelt, wird in diesem Abschnitt im Detail auf die Vorbereitung und Verarbeitung der Daten für den Wendepunkttest eingegangen. Im Anhang befindet sich der Abdruck einer selbstentwickelten MATLAB-Funktion [96] namens `ifptest.m`, die für den Wendepunkttest benutzt wurde und allgemein auch für den Test anderer Daten verwendet werden kann.

Da die beiden Frequenzverschiebungskurven der Beispiele bereits kraftentfaltet sind (s. Abb. 4.1), steht, dem Flussdiagramm aus Abb. 4.4 für den Wendepunkttest folgend, im nächsten Schritt die Bestimmung der Wendepunkte an. Letztere sind die Orte, an denen eine Kurve ihre Krümmung ändert. In hinreichender Bedingung liegen sie an den Nullstellen der zweiten Ableitung vor, an denen die dritte Ableitung ungleich null ist. Da die experimentellen Daten nicht frei von Rauschen sind, jede Ableitung diskreter Daten das Rauschen massiv verstärkt und zudem auch die dritte Ableitung für den Wendepunkttest benötigt wird, müssen die Kraftkurven im Vorfeld geglättet werden, um verwertbare Ableitungen zu erhalten. Um

die Daten dabei möglichst nicht zu verfälschen, aber dennoch eine glatte Kurve zu erhalten, wird hier kein breiter Gaußfilter oder gleitender Mittelwert verwendet, sondern ein glättender Spline-Fit (engl. *smoothing spline*) aus MATLABs *Curve Fitting Toolbox* [96, 102]. Dieser passt mit einem einstellbaren Glättungsparameter p stückweise Polynome höheren Grades an eine Kurve an, sodass eine (auch in der mathematischen Definition) glatte Kurve entsteht. Für nähere Details zur Funktionsweise und Implementierung dieses Fits sei dazu auf Ref. [102] verwiesen. Um eine ausreichend rauscharme, dritte Ableitung der Kraftkurve zu erhalten, ist der Glättungsparameter p dabei so klein zu wählen, dass die Fitkurve im Bereich um den Wendepunkt in der Kraftkurve möglichst glatt und nicht wellig ist, aber noch den ursprünglichen Verlauf der Kraftkurve widerspiegelt⁷. Diese geglättete Kurve wird anschließend mithilfe der Funktion `feval` auf eine zehnfach kleinere z -Schrittweite interpoliert, um die Auflösung und Genauigkeit bei den folgenden Ableitungen zu erhöhen und Stufenbildung darin zu vermeiden. Die erste und zweite Ableitung erfolgt mithilfe der `differentiate`-Routine, die direkt die Fitfunktion und nicht die diskreten Daten ableitet und so zusätzliches Rauschen unterdrückt. Dies ist ein weiterer Vorteil bei der Verwendung des Spline-Fits gegenüber der direkten numerischen Ableitung der Kraftkurve. Da auch die dritte Ableitung benötigt wird, wird die erste Ableitung erneut mit dem glättenden Spline-Fit mit demselben Glättungsparameter p gefittet, um mit `differentiate` aus der zweiten Ableitung der ersten die insgesamt dritte Ableitung zu erhalten. Ist diese immer noch relativ rauscharm, war die ursprüngliche Glättung der Kurve glatt genug. Der Wendepunkttest ist für den Fall entwickelt, dass $z = 0$ dem kleinsten Spitzen-Proben-Abstand entspricht. Daher muss die z -Achse der Kraftkurven im Bedarfsfall vor Bestimmung der Wendepunkte noch verschoben werden. Die Wendepunkte findet man nun an den Orten, an denen die zweite Ableitung der Kraftkurve das Vorzeichen wechselt. Zusammen mit der ersten und dritten Ableitung an diesen Orten lässt sich nun der Wendepunkttest durchführen und $S(F)$, wie in Gl. (4.20) definiert, sowie gegebenenfalls der Amplitudenbereich berechnen, in dem die Kraftentfaltung ungültig sein kann.

Für die Kraftkurven über dem Kohlenstoffmonoxidmolekül (s. Abb. 4.6a)) erhält man einen Wendepunkt bei $z_w = 57$ pm und gemäß Gl. (4.20) $S(F) \simeq -4 \gtrsim -1$.

⁷ Der Fit muss dabei nur im Bereich um den Wendepunkt gut sein. Bei mehreren Wendepunkten in der Kraftkurve sollten separate Fits für jeden einzelnen Wendepunkt vorgenommen werden. Für jeden weiteren Wendepunkt bei kleineren Abständen muss aber zuallererst *eine* korrekte Amplitude für *alle* Wendepunkte bei größeren Abständen gewählt sein, damit die Kraftentfaltung am zu prüfenden Wendepunkt auch korrekt ist.

Folglich ist die Kraftentfaltung links des Wendepunkts möglicherweise ungültig.

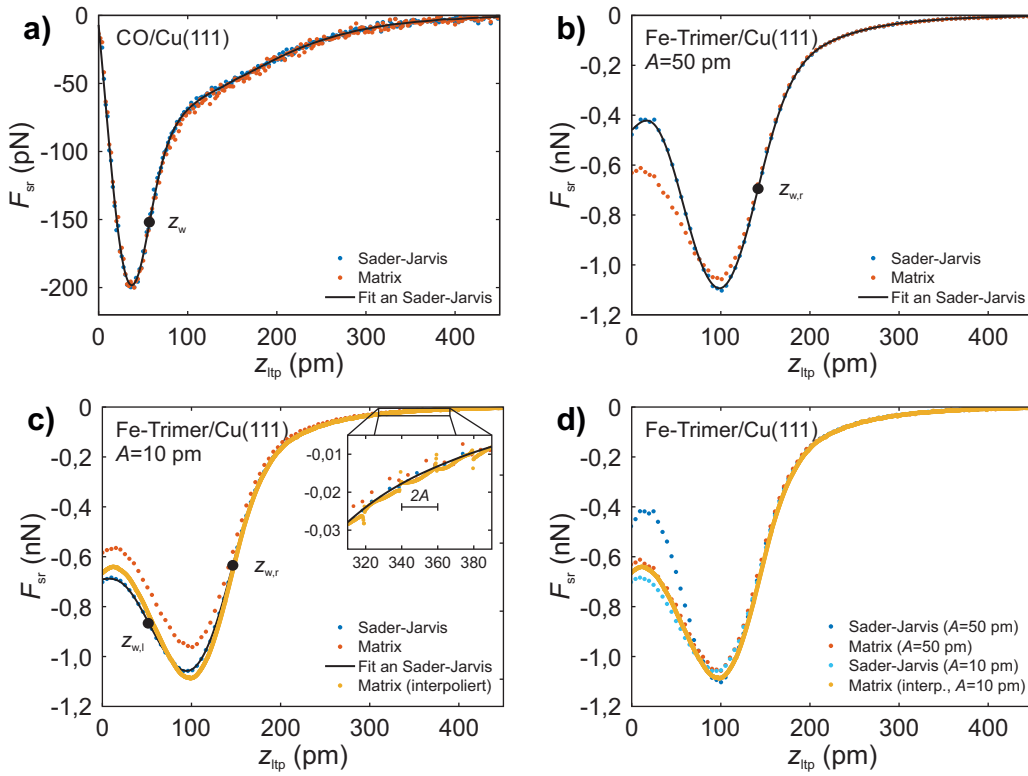


Abbildung 4.6: Wendepunkttest an den experimentellen Beispielen aus Abb. 4.1. Der Test am Wendepunkt z_w der Kraftkurve über dem **a)** CO-Molekül auf Cu(111) ergibt, dass die Kraftentfaltung für die hier gewählte Amplitude A von 50 pm gültig ist, während beim **b)** Eisen-Trimer der Wendepunkttest am rechten Wendepunkt $z_{w,r}$ für dieselbe Amplitude eine ungültige Kraftentfaltung indiziert. **c)** Für die Kraftkurve über dem Eisen-Trimer, die mit der Sader-Jarvis-Methode aus einer mit $A = 10$ pm gemessenen Frequenzverschiebungskurve entfaltet wurde, bestätigt der Wendepunkttest die Gültigkeit der Kraftentfaltung. Die Kurve aus der Matrixmethode ist wegen Diskretisierungsfehlern falsch. Erst durch Interpolation der Frequenzverschiebungskurve liefert die Matrixmethode die korrekte Kraftkurve. Die Vergrößerung in Figur c) zeigt jedoch Peaks in dieser Kurve mit Abstand $2A$. **d)** Vergleich der kraftentfalteten Kurven für eine Amplitude von 50 pm und 10 pm. Die Frequenzverschiebungskurven für a) und b) sind in Abb. 4.1a) bzw. c) dargestellt, auch die Parameter finden sich dort.

Der Amplitudenbereich, in dem dies zutrifft, ist gegeben durch Gl. (4.19) und beträgt $14 \text{ pm} \lesssim A \lesssim 29 \text{ pm}$. Da bei dieser Messung eine Amplitude von 50 pm außerhalb dieses Bereichs gewählt wurde, ist die Kraftentfaltung trotzdem gültig. Dies ist auch der Grund dafür, dass hier beide Kraftentfaltungsverfahren sehr gut übereinstimmen.

Über dem Eisen-Trimer dagegen liefern die Kraftentfaltungsverfahren unterschied-

liche Kraftkurven zurück. Sie sind nochmals in Abb. 4.6b) dargestellt. Da beide Kurven augenscheinlich zwei Wendepunkte besitzen, muss der Wendepunkttest zuerst für die weiter rechts liegende Wendepunkte bei $z_{w,r} = 142 \text{ pm}$ durchgeführt werden. Da die Kurven hier noch überlappen, ist es gleichgültig, welche Kurve für den Test herangezogen wird. Es ergibt sich $S(F) \simeq -5 \not\gtrsim -1$ und ein Amplitudenbereich von $31 \text{ pm} \lesssim A \lesssim 71 \text{ pm}$. Der Wendepunkttest bestätigt, dass die Kraftentfaltung für die hier gewählte Amplitude von 50 pm ungültig ist. Die zweiten Wendepunkte weiter links brauchen deshalb gar nicht mehr untersucht werden, weil die Kraftkurve links des ersten, rechten Wendepunkts bereits falsch entfaltet wird. Um die korrekte Kraftkurve zu erhalten, wird, dem Flussdiagramm aus Abb. 4.4 für den Wendepunkttest folgend, über dem selben Eisen-Trimer anschließend eine neue Frequenzverschiebungskurve als Funktion des Abstands mit einer Amplitude von 10 pm aufgenommen, die kleiner als der Bereich ist, in dem die Kraftentfaltung ungültig sein kann. Die daraus resultierende Kraftkurve ist in Abb. 4.6c) gezeigt. Interessanterweise stimmen die neuen Kurven weiterhin nicht überein. Ein erneuter Wendepunkttest mit der Kurve aus der Sader-Jarvis-Kraftentfaltung am rechten Wendepunkt $z_{w,r} = 146 \text{ pm}$ ergibt aber eine gültige Kraftentfaltung, da die Amplitude von 10 pm außerhalb des Bereichs von nun $28 \text{ pm} \lesssim A \lesssim 73 \text{ pm}$ für die Ungültigkeit liegt. Am linken Wendepunkt $z_{w,l} = 52 \text{ pm}$ ist $S(F) \simeq -0,8 \gtrsim -1$ und damit die Kraftentfaltung für jede beliebige Amplitude gültig, sodass die komplette Kraftkurve mit der Sader-Jarvis-Methode für $A = 10 \text{ pm}$ sicher gültig entfaltet ist. Die Abweichung der Kurve aus der Matrixmethode erklärt sich wie folgt: Die z -Schrittweite der experimentell gemessenen Frequenzverschiebungskurve beträgt 5 pm und das Verhältnis aus gewählter Amplitude zu dieser Schrittweite daher nur 2. Die Sader-Jarvis-Methode ist unempfindlich gegenüber einer groben Diskretisierung. Die Matrixmethode erfordert jedoch, wie bereits oben gezeigt und auch in Ref. [95] berichtet, ein möglichst hohes Verhältnis aus Amplitude zu Schrittweite Δz , da ansonsten Diskretisierungsfehler auftreten, obwohl die Kraftentfaltung für diese Amplitude ein gut gestelltes Problem darstellen würde. Wird die mit 10 pm aufgenommene Frequenzverschiebungskurve mithilfe des glättenden Spline-Fits⁸ auf das als Minimum empfohlene Verhältnis $A/\Delta z$ von 50 interpoliert und anschließend mithilfe der Matrixmethode kraftentfaltet, schiebt sich deren Kraftkurve nach unten und nähert sich dem Verlauf der Kurve aus dem Sader-Jarvis-Verfahren an (s. Abb. 4.6c)), eine exakte Deckungsgleichheit stellt sich aber nicht ein. Die maximale Abweichung zwischen

⁸ Durch diese Art der Interpolation gegenüber einer einfacheren, linearen Interpolation zwischen den einzelnen Datenpunkten wird versucht, die Krümmung der Kurve beizubehalten.

beiden Kurve beträgt knapp 5 % bezüglich des Kraftminimums. Dies kann einerseits durch die Approximation des Integralkerns in der Sader-Jarvis-Methode und ihren dadurch eingeräumten Fehler von 5 % [94] begründet sein, andererseits aber auch durch eine kleine Abweichung der gemessenen Amplitude von der tatsächlichen, die in beiden Kraftentfaltungsverfahren zu Abweichungen in der entfalteten Kraft führen. Ein möglicher Hinweis auf eine Messabweichung der Amplitude können die Peaks der interpolierten Kurve aus der Matrixmethode im Abstand von $2A = 20 \text{ pm}$ sein, die in der Vergrößerung in Abb. 4.6c) dargestellt sind. Abbildung 4.6d) zeigt nochmal im Überblick den Vergleich der kraftentfalteten Kurven für die Fälle, in denen die Kraftentfaltung ungültig sein kann ($A = 50 \text{ pm}$) und gültig ist ($A = 10 \text{ pm}$). Neben der bereits zu Abb. 4.6c) angesprochenen Diskrepanz der Kraftkurven auch für den gültigen Fall wird deutlich, dass die Sader-Jarvis-Methode auch in diesem Beispiel sehr empfindlich darauf reagiert, ob die Kraftentfaltung ein gut oder schlecht gestelltes Problem ist. Die Matrixmethode liegt in diesem Beispiel auch für die Amplitude von 50 pm , die die Kraftentfaltung ungültig machen kann, abgesehen von einem flacheren Kraftminimum sehr nah an der Kraftkurve, die sich im gültigen Kraftentfaltungsfall mit $A = 10 \text{ pm}$ ergibt. Im Allgemeinen ist die Matrixmethode aber sehr empfindlich auf Diskretisierungsfehler und Abweichungen der gemessenen von der tatsächlichen Amplitude, wohingegen die Sader-Jarvis-Methode wesentlich robuster gegenüber diesen Fehlern ist. Auch die Bedingung für die Matrixmethode, dass die z -Schrittweite zwischen den einzelnen Datenpunkten äquidistant sein muss, erfordert zusätzlichen Interpolationsaufwand, wenn diese nicht erfüllt ist. So weist jede Kraftentfaltungsmethode ihre Vor- und Nachteile auf und es ist daher individuell abzuwägen, welche Methode zu bevorzugen ist. Der Wendepunkttest sollte aber in jedem Falle angewandt werden, um die grundsätzliche Gültigkeit der Kraftentfaltung zu prüfen und diese gegebenenfalls durch Anpassen der Amplitude und Wiederholen der Messung zu erreichen.

5 Einzelne Adatome auf Kupfer(111)

Die experimentellen Daten in diesem Kapitel sind zum Teil in Zusammenarbeit mit Julian Berwanger¹ und Fabian Stilp¹ entstanden. Alle Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie wurden von Svitlana Polesya² und Dr. Sergiy Mankovsky² im gemeinsamen Projekt A9 im Sonderforschungsbereich 689 der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, haben Emmrich, der Autor dieser Arbeit und weitere Kollegen [23] einzelne Kupfer- und Eisen-Adatome und Cluster aus einzelnen Eisenatomen auf der Kupfer(111)-Oberfläche mit einer CO-Spitze untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass einzelne Metalladatome in Frequenzverschiebungsbildern, aufgenommen in konstantem, sehr kleinem Abstand zwischen Spitze und Probe, nicht als einfache Erhebung oder Senke abgebildet wurden, sondern als einzelne Tori erschienen; der Torus des Eisen-Adatoms zeigte zudem eine dreizählige Modulation. Emmrich *et al.* [23] erklärten diese unerwarteten Erscheinungsbilder einzelner Metalladatome in einem einfachen Modell in Analogie zum Abbildungsmechanismus von CO-Spitzen an Molekülen [28, 29]: Die CO-Spitze bildet für kleine Abstände die ringförmige Ladungsdichte des Metalladatoms ab, die durch eine Ladungsumverteilung im Adatom aufgrund seiner Adsorption an die Kupferoberfläche entsteht. Eine Erklärung für die dreizählige Modulation des Tori beim Eisen-Adatom konnte nicht gegeben werden. Einige andere Wissenschaftler in unserem Forschungsgebiet sind allerdings der Meinung, dass die Tori

¹ Zum Zeitpunkt der jeweiligen Messungen waren Julian Berwanger Masterand bzw. Fabian Stilp Bachelorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Franz J. Gießibl und haben gemeinsam mit dem Autor am selben Mikroskop gearbeitet.

² Arbeitsgruppe Prof. Dr. Hubert Ebert, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

allein durch eine Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze [9, 28] erklärt werden können, also Artefakte der Messung sind.

In diesem Kapitel werden sowohl das von Emmrich *et al.* vorgeschlagene Modell sowie die andere Hypothese überprüft. Dazu werden dreidimensionale Kraftfelder zwischen CO-Spitzen und drei verschiedenen Adatomtypen auf der Kupfer(111)-Oberfläche, nämlich einem Kupfer- und einem Eisen-Adatom sowie zum Vergleich einem Silizium-Adatom, gemessen und mit Simulationen aus dem *Probe Particle Model* [30, 31] sowie *ab-initio* Berechnungen mit Dichtefunktionaltheorie [32] verglichen. In einem ersten Schritt wird erläutert, wie das dreidimensionale Kraftfeld zwischen der CO-Spitze und dem jeweiligen Adatom experimentell bestimmt werden kann. Anschließend werden das *Probe Particle Model*, das einfach Rückschlüsse auf eine etwaige Verbiegung des CO-Moleküls ermöglicht, und die DFT-Berechnungen beschrieben. Zum Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Resultaten aus dem *Probe Particle Model* und den DFT-Berechnungen wird eine gemeinsame Abstandsachse benötigt. Da der absolute Abstand zwischen Spitze und Probe im Experiment nicht eingestellt oder direkt abgelesen werden kann, wird in einem dritten Schritt eine neue Methode vorgestellt, wie dieser anhand des Gleichgewichtsabstand zweier CO-Moleküle, eines an der Spitze und eines auf der Oberfläche, bestimmt werden kann. Abschließend werden die experimentell bestimmten Kräfte mit den Ergebnissen aus dem *Probe Particle Model* und den DFT-Berechnungen für jeden Adatomtyp verglichen und die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe diskutiert, die zum experimentell beobachteten Kontrast führen.

5.1 Experimentelle und theoretische Methoden

5.1.1 Experimentelle Bestimmung des dreidimensionalen Kraftfelds

Um das dreidimensionale Kraftfeld zwischen Spitze und Probe bestimmen zu können, wird zuerst die Frequenzverschiebung Δf an allen Punkten $\{(x_m, y_n, z_p)\}$ mit $m = 1, \dots, M$, $n = 1, \dots, N$, $p = 1, \dots, P$ eines Quaders über der Oberfläche der Probe benötigt. Dazu können entweder $\Delta f(z_p)$ -Spektren in z -Richtung an jedem Punkt ($x \in x_m, y \in y_n$) [103] oder einzelne Δf -Bilder in der (x_m, y_n) -Ebene für verschiedene, konstante Abstände $z_{\text{rel}} \in z_p$ aufgenommen werden [104]. Letztere

Methode hat dabei den Vorteil, dass die Einzelbilder eine hohe Auflösung von üblicherweise $M \cdot N = 192^2 = 36864$ Bildpunkten aufweisen und man für dieselbe Auflösung die identische Zahl an Einzelspektren bräuchte, was ein Vielfaches der Zeit für die Aufnahme der Einzelbilder erfordern würde [104]. Die Gesamtmessdauer ist also kürzer, was auch die akkumulierte Drift, d. h. das ungewollte Verändern der Spitzenposition relativ zur Probe, verkleinert. Drift entsteht durch thermische Schwankungen und das Kriechverhalten der im Mikroskop verbauten Piezomaterialien und ist bei tiefen Temperaturen zwar kleiner als bei Raumtemperatur, aber nicht vernachlässigbar: Typische Driftgeschwindigkeiten in alle Raumrichtungen betragen für das verwendete Tieftemperaturmikroskop ca. 10 fm/s, wenn die Position der Spitze vorher für mehrere Stunden nicht verändert wurde. Eine Messsequenz besteht aus bis zu 100 Bildern und dauert circa zehn Stunden, was zu einer akkumulierten Drift von 360 pm führt. Dies entspricht knapp dem eineinhalbfachen Abstand zwischen zwei Atomen der Kupfer(111)-Oberfläche. Die Drift muss daher während der Messung kompensiert werden. Zusätzlich hat man bei der Aufnahme von Einzelbildern gegenüber Spektren die Möglichkeit, die nach Abschluss der Messung immer noch vorhandene Drift anhand der lateralen Verschiebung einzelner Bildinhalte zu erkennen und sie nachträglich zu kompensieren. Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit die Methode, einzelne Bilder für verschiedene, konstante Abstände aufzunehmen, verwendet. Die komplette Messung und Driftkorrektur erfolgt automatisch über ein LabVIEW-Skript [105] von Licha und Welker [106, 107], dessen Ablauf im Folgenden beschrieben wird.

Vor dem Start der automatisierten Messung wählt und zentriert man den Rasterbereich um das Adatom³ mit aktiver Abstandsregelung. Übliche Messparameter sind dabei eine Größe des Rasterbereichs von ungefähr 2 nm auf 2 nm, eine Rastergeschwindigkeit von 10 nm/s und ein gemittelter Tunnelstromsollwert $\langle I_t \rangle_{\text{soll}}$ von 100 pA bei einer Biasspannung U_b von -10 mV und einer Schwingungsamplitude A von 50 pm. Ist die Messspitze vorher um mehrere Zehn oder Hundert Nanometer bewegt worden, muss einige Stunden gewartet werden, bis das Piezokriechen abgeklungen ist und die vertikale und laterale Drift konstant sind. Als relativen Startwert in z -Richtung wählt man, ausgehend vom z -Stellwert des Rasterpiezos bei eingeschalteter Abstandsregelung, den Wert, bei dem das Adatom von der Spitze beim Abrastern gerade nicht manipuliert wird. Diesen Wert findet man durch manuelles Annähern an die Probe bei gleichzeitigem Abras-

³ Die Ausführungen gelten im gleichen Maße auch für ein CO-Molekül auf der Oberfläche, das später behandelt wird. Der Einfachheit halber sei hier aber nur vom Adatom als Prototyp eines Oberflächenadsorbats die Rede.

tern heraus. Anschließend kann das LabVIEW-Skript [105] gestartet werden. Dies nimmt zu Beginn mit eingeschaltetem Abstandsregler zwei Topographiebilder des Adatoms im Abstand von fünf Minuten mit höherer Rastergeschwindigkeit und Pixeldichte auf (üblicherweise 20 nm/s und 512 px auf 512 px). Aus der Änderung der z -Werte zu Beginn und Ende der Pause sowie der Kreuzkorrelation dieser beiden Topographiebilder werden die (als konstant angenommenen) vertikale bzw. die lateralen Driftgeschwindigkeiten bestimmt und mit diesen Werten die Driftkompensation der Steuerungssoftware aktiviert. Anschließend schaltet das Skript die Abstandsregelung aus, fährt die Spitze an den zuvor gesetzten, relativen z -Startwert heran und beginnt mit der eigentlichen Aufnahme der zweidimensionalen $\Delta f(x_m, y_n, z = \text{const.})$ -Bilder (übliche Messparameter 2 nm/s und 192 px auf 192 px). Neben der Frequenzverschiebung werden auch die Amplitude, Phase und Anregung sowie der gemittelte Tunnelstrom und der momentane z -Wert als separate Kanäle aufgezeichnet. Ist das Bild komplett aufgenommen, wird die Spitze um 5 pm von der Oberfläche weggefahren und mit dem nächsten Bild begonnen (s. Abb. 5.1a)). Nach einer vorgegebenen Zeit (typischerweise 10 min) wird die Abstandsregelung nach dem Fertigstellen eines Bildes in konstanter Höhe wieder aktiviert und ein Topographiebild zur Überprüfung der Driftkompensation aufgenommen. Anhand der Kreuzkorrelation dieses neuen Topographiebildes mit dem letzten werden wieder die vertikale bzw. die lateralen Driftgeschwindigkeiten berechnet, in der Steuerungssoftware aktualisiert und, wenn nötig, der Rasterbereich verschoben, sodass sich das Adatom wieder im Zentrum des Bild befindet. Dies hat sich als notwendig herausgestellt, da sich die Drift im Laufe der Messung ändern kann⁴ (und das Adatom in den aufgenommenen Daten sonst zu wandern scheint). Anschließend schaltet das Skript die Abstandsregelung wieder aus und startet das nächstfolgende Bild in konstanter Höhe. Diese beiden Modi alternieren, bis das letzte Bild und damit der dreidimensionale Datensatz komplett aufgenommen sind. Die Zahl der Bilder ist dabei so gewählt, dass in den letzten Frequenzverschiebungsbildern keinerlei Kontrast mehr vorhanden ist. Danach wird manuell ein Spektrum an einem Punkt am Rand des Rasterbereichs über den Kuperoberfläche aufgenommen, das den kompletten vertikalen z -Bereich des Datensatzes umfasst und darüber hinaus so weit weg von der Probe reicht, dass die Frequenzverschiebung zu null wird.

Zur weiteren Datenverarbeitung kommt ein selbstentwickeltes MATLAB-Skript

⁴ Aus diesem Grund erfolgt bei der Datenauswertung eine weitere nachträgliche Driftkorrektur, da sich das Adatom trotz laufender Driftkompensation lateral um einige Pixel zwischen mehreren Bildern bewegen kann.

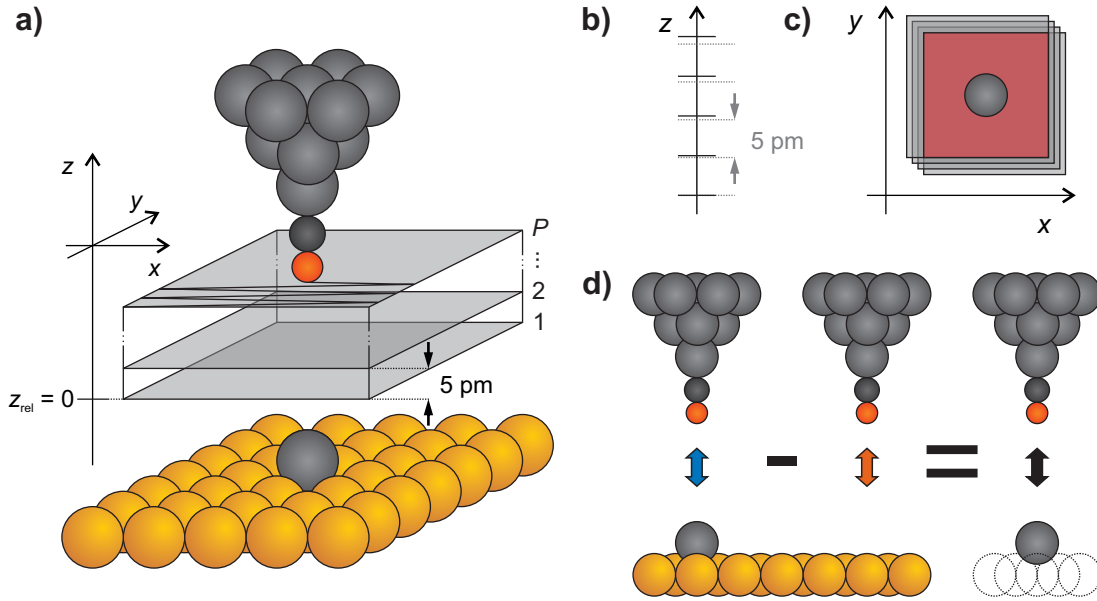


Abbildung 5.1: Schema der automatisierten Messung und Datenverarbeitung. **a)** Beginnend vom kleinsten Spitzen-Proben-Abstand (mit $z_{\text{rel}} = 0$ bezeichnet) werden nacheinander Bilder in konstanter Höhe im Abstand vom 5 pm aufgenommen. Trotz laufender Driftkorrektur während der Messung kann die **b)** Schrittweite in z -Richtung nicht äquidistant sein und sich auch **c)** ein lateraler Versatz ergeben. Beides wird in der Datenverarbeitung anhand eines zusätzlichen Tunnelstrom-Abstands-Spektrums bzw. einer Kreuzkorrelation und anschließend individuellen Zuschneiden der einzelnen Bilder kompensiert. **d)** Aus der Differenz der Frequenzverschiebungen über dem Adatom und der Kupferoberfläche wird die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adatom extrahiert.

[96] zum Einsatz. Im Folgenden wird dabei nur auf die drei relevanten Kanäle Frequenzverschiebung, gemittelter Tunnelstrom und z -Wert (des Rasterpiezos) eingegangen; die anderen Kanäle enthalten Fehlersignale. Aus den z -Werten wird zunächst der Abstand zwischen den einzelnen Bildern extrahiert und in Relation zum Bild bei $z_{\text{rel}} = 0$ gesetzt, das im kleinsten Abstand zwischen Spitze und Probe aufgenommen ist. Der Abstand sollte jeweils exakt 5 pm betragen, kann jedoch aufgrund von nicht perfekt kompensierter, vertikaler Drift davon abweichen (s. Abb. 5.1b)). Anhand des Tunnelstromkanals im Spektrum, das im Vergleich zu den Bildern bei verschiedenen Höhen schnell und damit mit vernachlässigbarer Drift aufgenommen wird, und anhand der Tunnelstromwerte am selben Ort im 3D-Datensatz kann die vertikale Drift nachträglich korrigiert werden. Die Tunnelstromwerte werden vor diesem Schritt, genauso wie die Werte der Frequenzverschiebung, mit einem zweidimensionalen Gaußfilter mit einer Filtergröße von 8 px und einer Standardabweichung von 4 px in jedem einzelnen Bild geglättet. Etwaige laterale Drift wird durch Kreuzkorrelation der Frequenzverschiebungs-

oder Tunnelstromkanäle nachfolgender Bilder bestimmt. Alle Bilder werden daraufhin automatisch lateral so beschnitten, dass sich das Adatom in jedem neuen Bild am selben Ort befindet (s. Abb. 5.1c)) und alle Bilder zusammen das größte gemeinsame Volumen darstellen. Anschließend kann das langreichweitige Spektrum, das bereits für vertikale Driftkorrektur verwendet wurde, an die Δf - und z -Daten angehängt werden, um die gesamte Kraft zwischen Spitze und Probe zu berechnen. Die langreichweitige, attraktive Wechselwirkung der Spitze mit der Probe hängt von der Struktur der Metallspitze hinter dem CO-Molekül ab [108] und liefert selbst im Frequenzverschiebungsbild im kleinsten, gemessenen Abstand noch keinen Kontrast über der Kupferoberfläche. Da in dieser Arbeit nur die kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen der CO-Spitze und dem Adatom von Interesse ist, wird die sogenannte kurzreichweitige Kraft (s. etwa Ref. [109]) bestimmt. In der Annahme, dass die Wechselwirkungen additiv sind, erhält man aus der Differenz der Frequenzverschiebungen über dem Adatom und über der Kupferoberfläche die kurzreichweitige Frequenzverschiebung, die allein auf der Wechselwirkung der Spitze mit dem Adatom (ohne Kupferoberfläche) beruht (s. Abb. 5.1d)). Zur Berechnung dieser Differenz werden in jedem Bild die Mittelwerte der Frequenzverschiebung entlang aller Ränder (d. h. über der Kupferoberfläche) berechnet und subtrahiert, sodass die kurzreichweitige Frequenzverschiebung zurückbleibt. Für die letzten, von der Oberfläche am weitesten entfernten Bilder ist diese Frequenzverschiebung und deren Ableitung null und erlaubt die Entfaltung der vertikalen Kraft (in z -Richtung) oder des Potentials an jedem Punkt der Bilder (vgl. Abschnitt 4.1). Dazu wird die Sader-Jarvis-Methode [94] in ihrer MATLAB-Implementierung [95] verwendet, weil die Schritte in z -Richtung aufgrund der nachträglichen Driftkorrektur nicht mehr äquidistant sind und bei der Matrixmethode die Daten an jedem der $M \cdot N$ Pixel der (x_m, y_n) -Ebene in z -Richtung interpoliert werden müssten.

5.1.2 Probe Particle Model

Das *Probe Particle Model* von Hapala *et al.* [30, 31] ist ein einfaches, mechanisches Modell, das die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe berechnet, die in der Rasterkraftmikroskopie auftritt, und daraus Kraft- oder Frequenzverschiebungsbilder ableitet⁵. Die Spitze wird dabei nicht aus vielen Atomen in einer

⁵ Der Klarheit halber werden im Folgenden bis auf zwei Ausnahmen dieselben Variablen wie im Programmcode des *Probe Particle Models* (PPM) verwendet: der Parameter $k_{x,y}$ für die laterale Steifigkeit anstelle des zweiten und dritten Eintrags des Vektors *stiffness* im PPM

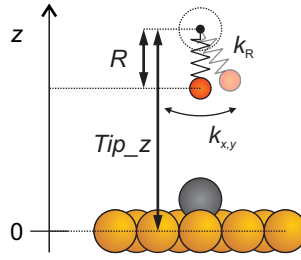


Abbildung 5.2: Schema zum *Probe Particle Model* [30, 31]. Auf das Sondenatom (engl. *probe particle*) wirken Kräfte sowohl vom vordersten Atom der Metallspitze (gestrichelt eingezeichnet) wie auch von der Probe. Die endlichen Steifigkeiten in lateraler Richtung ($k_{x,y}$) und zur Metallspitze hin (k_R) erlauben eine Relaxation des Sondenatoms in diesem Kraftfeld. Der Kern-Kern-Abstand vom Frontatom der Metallspitze zu den Kupferoberflächenatomen beträgt Tip_z , der Gleichgewichtsabstand zum Sondenatom R .

bestimmten Struktur, sondern aus lediglich einem einzigen Sondenatom (engl. *probe particle*) modelliert (s. Abb. 5.2). Dieses ist für den Fall der CO-Spitze ein Sauerstoffatom. Das Sondenatom befindet sich in einem Kraftfeld, das mithilfe mehrerer empirischer Potentiale konstruiert wird: Ein radialsymmetrisches Lennard-Jones-Potential hält das Sondenatom in einem bestimmten Abstand zum vordersten Atom der Metallspitze. Der Gleichgewichtsabstand wird durch R vorgegeben, die axiale Steifigkeit durch k_R . Zusätzlich wirkt in lateraler Richtung ein harmonisches Potential, das die laterale Steifigkeit $k_{x,y}$ des Sondenatoms bestimmt und es in seine Ruhelage bringt. Die Wechselwirkung des Sondenatoms mit den Atomen der Probe wird zum einen durch paarweise Lennard-Jones-Potentiale beschrieben, deren attraktive Terme der Van-der-Waals-Anziehung und deren repulsive Terme der Pauliabstoßung entsprechen. Zum anderen wird die Elektrostatik anhand der Coulomb-Wechselwirkung zwischen der Ladungsverteilung der Probe (aus dem Hartree-Potential, das mit DFT berechnet wurde) und der Ladungswolke in der Spitze berücksichtigt. Für die Spitze können verschiedene Formen dieser Ladungswolke anhand der Angabe von Orbitalen (s , p_z etc.) im Parameter tip und die effektive Ladung Q_{PP} gewählt werden. Die Positionen der Probenatome wie auch deren komplette Ladungsverteilung sind in unserem Fall jeweils aus der Datei `LOCPOT` der DFT-Berechnungen (s. Abschnitt 5.1.3) entnommen.

Um die Kraft auf das Sondenatom zu erhalten, wird zunächst ein dreidimensionales Vektorfeld der Gesamtkraft aus der Superposition aller Potentiale und

sowie der Parameter Q_{PP} für die Ladung des Sondenatoms anstelle von *charge*.

der Coloumb-Wechselwirkung berechnet. Anschließend wird das Metallfrontatom, das sich im Abstand Tip_z von der Probe befindet und an dem das Sondenatom gebunden ist, an jedem Punkt in der (x, y) -Ebene entlang der z -Richtung, beginnend vom größten Abstand, in Schritten an die Probe angenähert. Nach jedem Schritt wird das Sondenatom relaxiert, bis die darauf wirkende Nettokraft, d. h. die Summe aller Kräfte von der Probe und vom Metallfrontatom der Spitze, kleiner als 1,6 fN wird⁶. Die Positionen der Probe und des Metallfrontatoms, das nur als Angelpunkt dient und nicht in die Kraftberechnung einfließt, werden dabei festgehalten. Da die laterale Steifigkeit $k_{x,y}$ viel geringer ist als die Steifigkeit in Richtung der Bindung zum Metallfrontatom, kann es dabei zu einer lateralen Auslenkung, d. h. zu einer Verbiegung des Sondenatoms relativ zum Metallfrontatom kommen. Die vertikale Kraft – sie wird auch im Experiment gemessen – ergibt sich durch eine Projektion der Kräfte, die von der Probe ausgehen und auf das Sondenatom nach der Relaxation wirken, auf die z -Achse. Dies bedeutet, dass die Kraft immer am Ort des Sondenatoms berechnet wird und dieser nicht notwendigerweise mit dem festgelegten Ort des Metallfrontatoms übereinstimmen muss (das gleiche Phänomen tritt auch im Experiment auf).

Die paarweisen Lennard-Jones-Potentiale zwischen zwei Atomen α und β sind im *Probe Particle Model* als

$$V_{\alpha\beta}(r) = \epsilon_{\alpha\beta} \left(\left(\frac{r_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right), \quad (5.1)$$

mit dem Gleichgewichtsabstand $r_{\alpha\beta}$ und der Paarbindungsenergie $\epsilon_{\alpha\beta}$,

$$r_{\alpha\beta} = r_{\alpha} + r_{\beta} \quad \text{und} \quad \epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}}, \quad (5.2)$$

definiert. Die Zahlenwerte für r_{α} und ϵ_{α} des Atoms α sind in der linken Hälfte der Tabelle 5.1 angegeben und den angegebenen Referenzen entnommen. Auf der rechten Seite der Tabelle finden sich die Parameter zum Sondenatom: Als Gleichgewichtsabstand R zwischen ihm und dem Metallspitzenfrontatom wird der mittels DFT berechnete Wert für den Kern-Kern-Abstand zwischen dem Sauerstoffatom eines CO-Moleküls und einer flachen Kupferoberfläche aus Ref. [111] herangezogen. Als Bindungssteifigkeit k_R ist ein Zahlenwert für eine schwache atomare Bindung gewählt. Die laterale Steifigkeit $k_{x,y}$ eines CO-Moleküls an der

⁶ Wie auch in Ref. [30] hingewiesen, entspricht dies nicht genau dem experimentellen Ablauf, in dem nacheinander Bilder in konstanter Höhe aufgenommen werden. Solange nur konservative und von der Spitzenbewegung unabhängige Kräfte wirken, stellt dies aber kein Problem dar.

Atom	ϵ_α (meV)	r_α (Å)	Referenz	Parameter	Wert	Referenz
O	9,1	1,66	[30]	R (Å)	3,02	[111]
Cu	10,0	1,96	[110]	k_R (N/m)	10	
Fe	10,0	2,04	[110]	$k_{x,y}$ (N/m)	0,24	[112]
Si	25,5	1,90	[30]	Q_{PP} (e)	-0,03	[21]
				tip	s	

Tabelle 5.1: Parametersatz für das *Probe Particle Model*. In der linken Tabelle finden sich die Parameter ϵ_α und r_α aus den angegebenen Referenzen. Das Modell verlangt in seiner Implementierung in der Programmiersprache Python die Angabe von Energien in der Einheit Elektronenvolt und die Angabe von Abständen in Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). Das Sondenatom ist ein Sauerstoffatom. Die rechte Tabelle enthält die Parameter R und k_R für den Gleichgewichtsabstand der Bindung des Sondenatoms an das Metallspitzenfrontatom und dessen Bindungssteifigkeit, $k_{x,y}$ für die laterale Steifigkeit des Sondenatoms, Q_{PP} für dessen Ladung und tip für die Orbitalform der Ladungswolke. Nur die Parameter $k_{x,y}$ und Q_{PP} sind Anfangswerte und werden beim Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen an letztere angepasst.

Spitze wurde in Ref. [112] und die Partialladung Q_{PP} am Sondenatom in Ref. [21] experimentell bestimmt. Jeder dieser Parameter beeinflusst die Ergebnisse des Modells: Die Bindungsenergien ϵ_α sowie die Ladung Q_{PP} bestimmen die Magnitude der Kraft, während die Gleichgewichtsabstände r_α und R den Abstand festlegen, in dem eine bestimmte Kraft wirkt. Die Steifigkeiten k_R und $k_{x,y}$ geben die Stärke der Relaxation des Sondenatoms vor, wobei dieselbe Relaxation bei z. B. kleinerer Steifigkeit auch durch eine kleinere Kraft erzeugt werden kann. Um den gleichen Kontrast im *Probe Particle Model* zu simulieren, der auch experimentell bei Graphen oder Molekülen gemessen wurde, haben sich daher nur $k_{x,y}$ und Q_{PP} als die freien Parameter des Modells herausgestellt [19, 31, 34, 36]. Sie bestimmen die Verbiegung des CO-Moleküls und das Vorzeichen sowie die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung. Die in Tab. 5.1 angegebenen Werte für $k_{x,y}$ und Q_{PP} werden daher als Startparameter verwendet und dann entsprechend an die experimentellen Daten angepasst. Für Proben mit komplexerer Ladungsverteilung wie etwa Fehlstellen in oder Wassermolekülen auf Ionenkristallen benötigt man das komplette elektrische Feld der CO-Spitze, teils mit Metallspitzenhintergrund, für die korrekte Modellierung des Kontrasts bei größeren Spitzen-Proben-Abständen [20, 22, 37]. In dieser Arbeit wird ein s -förmige Symmetrie für die Ladungsverteilung am Sondenatom angenommen und der Einfluss der Metallspitze vernachlässigt, da die Adatome im Nahbereich abgebildet werden und daher die Paulirepulsion die Elektrostatik dominieren wird. Zusätzlich wird erwartet,

dass die Elektrostatik zwischen der Spitze und dem positiv geladenen Adatom zu keinerlei Kontrast im Adatom selbst führen wird.

Für den Vergleich mit den kurzreichweitigen Kräften aus den experimentellen Daten wird zuletzt die kurzreichweitige Kraft berechnet, indem nach Beenden der Simulation die Kraft über der Kuperoberfläche (über einem Oberflächenatom am Rand des Simulationsbereichs) an jedem Punkt abgezogen wird.

5.1.3 Dichtefunktionaltheorie

Neben den Simulationen mit dem *Probe Particle Model* wurden auch sehr rechen- und damit zeitintensive *ab-initio* Berechnungen der elektronischen Struktur des Probensystems mit Dichtefunktionaltheorie (kurz DFT) angestellt. Diese wurden von Svitlana Polesya⁷ und Dr. Sergiy Mankovsky⁷ mithilfe des *Vienna Ab initio Simulation Package* (kurz VASP) [113–115] durchgeführt. Dabei wurde die generalisierte Gradientennäherung (engl. *general gradient approximation*, kurz GGA) mit der Parametrisierung von Perdew, Burke und Ernzerhof für das Austauschwechselwirkungspotential verwendet [116]. Mithilfe der Projector-augmented-wave-Methode (kurz PAW) [117, 118] wurden Pseudopotentiale innerhalb der PAW-Bereiche erzeugt, während die Wellenfunktionen außerhalb dieser Bereiche mit einem Basissatz ebener Wellen entwickelt wurden. Als Grenzenergie wurde 440 eV gewählt. Für die Integration über die gesamte Brillouin-Zone wurde ein Gitter aus $4 \times 4 \times 1$ k -Punkten benutzt. Zusätzlich zu den DFT-Berechnungen wurden auch sogenannte DFT-D3-Berechnungen nach der Methode von Grimme *et al.* [119] durchgeführt, da letztere gegenüber DFT auch die Van-der-Waals-Wechselwirkungen anhand zusätzlicher Funktionale zur Dispersionskorrektur berücksichtigen.

Bevor das System aus Spitze und Probe zusammen berechnet wurde, wurden zuerst separat die Struktur der Spitze und der Kupfer(111)-Oberfläche mit dem adsorbierten Adatom (Si, Cu oder Fe) relaxiert, um sicherzustellen, dass alle internen Kräfte innerhalb der Genauigkeit von 10^{-4} eV/Å (entspricht 0,16 pN) gleich null sind. Die Oberfläche mit dem jeweiligen darauf befindlichen Adatom wurde als Superzelle behandelt, die aus vier atomaren Lagen Kupfer mit einer Größe von

⁷ Arbeitsgruppe Prof. Dr. Hubert Ebert, Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München

5×5 Oberflächeneinheitenzellen und darüber zehn Vakuumlagen gleicher Größe besteht. Um die Adsorptionsplätze der Adatome zu bestimmen, wurde eine Serie von Rechnungen durchgeführt und dabei den beiden obersten Lagen der Kupferoberfläche sowie dem Adatom die Relaxation in alle drei Raumrichtungen erlaubt, bis der jeweils stabilste Adsorptionsplatz gefunden wurde. Für die anschließenden Berechnungen des Gesamtsystems aus Spitze und Probe wurde die relaxierte Geometrie der Probe festgehalten. Die Spitze bestand aus einem einzelnen Kohlenstoffmonoxidmolekül, das mit dem Sauerstoffatom zur Probe hin orientiert ist. Auch das CO-Molekül wurde festgehalten; ihm wurde keine Relaxation erlaubt. Die Kraft auf die Spitze ergibt sich aus der Summe der Kräfte, die auf das Sauerstoff- und Kohlenstoffatom der Spitze wirken und sich aus der Ableitung der totalen Energie (im Limit $T = 0$) nach der jeweiligen Position der Spitzenatome relativ zum Adatom ergeben. Da im Experiment die Vertikalkraft F_z gemessen wird, wurde auch hier die z -Komponente der Kraft (parallel zur Oberflächennormalen) berechnet.

Für den direkten Vergleich der Ergebnisse aus den DFT(-D3)-Berechnungen mit jenen aus dem Experiment und dem *Probe Particle Model* müssen mehrere Dinge beachtet werden. Die DFT(-D3)-Berechnungen ergeben die Kraft zwischen dem CO-Molekül als Spitze und der Probe, d. h. dem Adatom inklusive der darunter liegenden Kupferoberfläche, während im Experiment die Kraft zwischen der gesamten Spitze, die aus dem CO-Molekül mit dahinter liegender Metallspitze besteht, und der Probe gemessen wird (vgl. Abb. 5.3a)). Würde man die DFT(-D3)-Berechnungen mit einer Metallspitze hinter dem CO-Molekül durchführen, würde dies zum einen die benötigte Rechenzeit um mehrere Größenordnung verlängern [32]. Zum anderen müsste die genaue atomare Struktur der im Experiment verwendeten Metallspitze bekannt sein, um die Spitze in den DFT(-D3)-Berechnungen exakt zum Experiment modellieren zu können. Derzeit ist jedoch keine Methode bekannt, mit der der atomare Aufbau der verwendeten Metallspitze experimentell bestimmt werden könnte, sodass wiederum Berechnungen mit einer Vielzahl an Spitzenmodellen durchgeführt werden müssten, um letztlich Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten. Um die je nach Form des Metallspitzenhintergrunds verschiedene, attraktive und langreichweitige Wechselwirkung der Spitze im Experiment zu entfernen, wird, wie in Abschnitt 5.1.1 beschrieben, die kurzreichweitige Kraft F_{zsr} bestimmt. Zu diesem Zweck werden die gemittelten Frequenzverschiebungswerte über der Kupferoberfläche für jeden Abstand gebildet und subtrahiert. Die daraus entfaltete Kraft entspricht in erster Näherung der

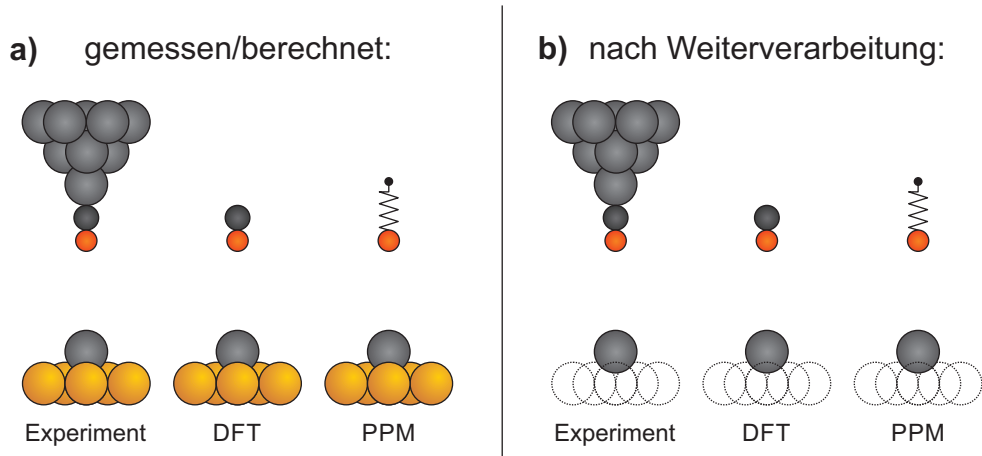


Abbildung 5.3: Experimentelle und theoretische Methoden im Vergleich. **a)** Während im Experiment die Kraft zwischen der Probe und der gesamten Spitze, bestehend aus dem CO-Molekül und der dahinter liegenden Metallspitze, gemessen wird, wird die Spitze in den DFT(-D3)-Berechnungen nur als ein CO-Molekül modelliert, im *Probe Particle Model* sogar nur als ein Sauerstoffatom. **b)** Durch die Weiterverarbeitung (s. Fließtext) werden die kurzreichweitigen Kräfte zwischen der jeweiligen Spitze und dem Adatom isoliert und können so besser verglichen werden. Die Spitzenmodelle sind weiterhin unterschiedlich. Deren Einfluss wird beim Vergleich der Ergebnisse in Abschnitt 5.3 diskutiert.

isolierten Wechselwirkung der gesamten Spitze mit dem Adatom (s. Abb. 5.3b)). Nach Aussage von Svitlana Polesya ist die aus den DFT(-D3)-Berechnungen erhaltene Kraft über der Kupferoberfläche vernachlässigbar klein, sodass diese dort näherungsweise auch der kurzreichweitigen Kraft F_{zsr} entspricht [32], jedoch mit einer Spitze, die weiter nur aus dem CO-Molekül besteht. Auch beim *Probe Particle Model*, bei dem die Spitze lediglich aus einem Sauerstoffatom besteht, wird die kurzreichweitige Kraft F_{zsr} analog zum Experiment berechnet. Der Einfluss der verschiedenen Spitzenmodelle wird beim Vergleich der Ergebnisse in Abschnitt 5.3 diskutiert. Für die Zukunft sind auch Experimente geplant, in denen dieselbe Messung zuerst ohne und dann mit adsorbierten CO-Molekül an der Spitze durchgeführt werden sollen, um den Einfluss des Metallspitzenhintergrunds zu untersuchen.

Eine weitere Hürde beim Vergleich des Experiments mit den theoretischen Modellen stellt der absolute Abstand zwischen Spitze und Probe dar. In den DFT(-D3)-Berechnungen wird als absolute Abstandsreferenz der Abstand zwischen dem Kern des Adatoms und dem Kern des Sauerstoffatom der Spitze, d , angegeben. Zum Vergleich mit den Ergebnissen aus dem *Probe Particle Model* und den experimentellen Kraftwerten müssen deren Abstandsreferenz umgerechnet bzw. für das

Experiment überhaupt erst ein absoluter Abstand bestimmt werden. Dies erfolgt im folgenden Abschnitt.

5.2 Bestimmung des absoluten Abstands

Anders als bei Simulationen ist es bei Messungen mit einem kombinierten Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop nicht möglich, direkt einen Abstand zwischen Spitze und Probe in der Einheit Meter einzustellen oder auszulesen. Stattdessen legt man im Abstandsregler einen Sollwert fest, üblicherweise für einen bestimmten Tunnelstrom oder eine Frequenzverschiebung; der Regler verändert dann den Abstand von Spitze zu Probe, bis der Sollwert erreicht ist. Die Ausdehnung des Piezoröhrchens lässt sich nun ablesen. Damit lassen sich zwar präzise relative Änderungen des Abstands bei Spektroskopie angeben, der absolute Abstand der Spitze zur Probe ist jedoch weiterhin unbekannt. Daher ist es erforderlich, den absoluten Abstand aus den erhaltenen Messsignalen zu bestimmen, und dies mit einer möglichst einfachen Methode, die es erlaubt, einem Messwert direkt den Abstand zuzuordnen.

5.2.1 Bisherige Abstandsbestimmung über Quantenpunktkontakt

In Anlehnung an Transportmessungen bei Bruchkontakten (s. etwa Ref. [120]) berechneten Ternes *et al.* [121] für eine Abstandsreferenz bei der Rastertunnelmikroskopie die Leitfähigkeit $G = |I_t/U_b|$ aus dem Quotienten aus Tunnelstrom I_t zu Biasspannung U_b . Sie definierten $z \equiv 0$ als den Abstand, bei dem die Leitfähigkeit zwischen einer Metallspitze und einer blanken Metalloberfläche genau dem Leitwertquantum eines eindimensionalen, spin-entarteten Quantenpunktkontakts, $G_0 = 2e^2/h = (12\,906\,\Omega)^{-1}$, entspricht [122]. Dabei bezeichnet e die Elementarladung und h das Planksche Wirkungsquantum. Da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand abhängt, lässt sich nun bei bekannter Abklingkonstante κ ein absoluter Abstand von der Ebene $z = 0$ für Metallspitzen berechnen.

Um diese Methode auch auf CO-terminierte Messspitzen zu erweitern, verglichen Schneiderbauer *et al.* [21] Strom-Abstands-Spektren einer Metallspitze und einer CO-terminierten Spitze, deren Stellbereiche des Piezoröhrchens überlappten. Die

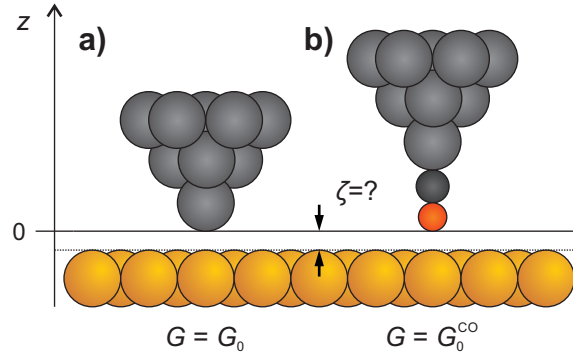


Abbildung 5.4: Definition $z \equiv 0$ für **a)** Metallspitzen nach Ternes *et al.* [121] und **b)** CO-terminierte Spitzen nach Schneiderbauer *et al.* [21]. Die Schalenränder beider Spitzenfrontatome liegen für $G = G_0$ bzw. $G = G_0^{\text{CO}}$ auf der Ebene $z = 0$, der exakte Abstand dieser Ebene zur Oberfläche ζ ist aber unbekannt (ein Zahlenwert für ζ wird in Abschnitt 5.2.2 berechnet).

Metallspitze wurde dabei unmittelbar nach der ersten Spektroskopie mit einem CO-Molekül funktionalisiert und erneut ein Spektrum aufgenommen. In der Annahme, dass sich der Spitzen-Proben-Abstand durch die Terminierung mit einem CO-Molekül um die Bindungslänge und die Länge des CO-Moleküls verkleinert hat, wenn der metallische Teil beider Spitzen am selben Ort ist, konnten Schneiderbauer *et al.* die Leitfähigkeit der CO-terminierten Spitze in Relation zur der der Metallspitze (wie bei Ternes *et al.*) setzen und für $z = 0$ (bei der eine Metallspitze die Leitfähigkeit G_0 aufweist) eine Leitfähigkeit $G_0^{\text{CO}} = (404\,497\,\Omega)^{-1}$ für die CO-terminierte Spitze bestimmen.

Für beide Spitzentypen lässt sich nun zwar der Abstand zur identischen Ebene $z = 0$ berechnen (s. Abb. 5.4), der Abstand dieser Ebene zur Oberfläche ζ und damit der Gesamtabstand ist aber weiterhin unbekannt. Ternes *et al.* [121] merken dazu an, dass $z = 0$ ungefähr dem Punktkontakt zwischen Spitze und blanker Oberfläche entspricht, d. h. sich die Schalen mit den Radien der jeweiligen Atome gerade berühren ($\zeta \simeq 0$). Schneiderbauer *et al.* [21] setzen dagegen $\zeta = 0$ für ihre Simulationen. Durch die nur abgeschätzte Verlängerung der Spitze nach Terminierung mit einem CO-Molekül entsteht bei deren Methode ein zusätzlicher Fehler in der Bestimmung des absoluten Abstands.

5.2.2 Abstandsbestimmung über CO-CO-Gleichgewichtsabstand

Um diese Fehler zu umgehen und den Abstand möglichst genau bestimmen zu können, wird in diesem Abschnitt eine neue Methode zur Abstandsbestimmung vorgestellt, die eine Abstandsreferenz direkt zu den Oberflächenatomen der Probe (und nicht nur zur Ebene $z = 0$) mit einer CO-terminierten Spitze nutzt. Als Abstandsreferenz wird dabei der Gleichgewichtsabstand der Wechselwirkung zwischen zwei CO-Molekülen herangezogen, einem an der Spitze in Form einer CO-terminierten Spitze und einem auf der Probe. Dieses System zeichnet sich durch seine hohe Symmetrie und das inerte Verhalten der Sauerstoffatome [28] aus, was zu einer vergleichsweise einfachen Beschreibung seines Wechselwirkungspotentials führt [112, 123]. Der Gleichgewichtsabstand in einem Wechselwirkungspotential ist gegeben durch den Abstand, bei dem die Kraft gerade null ist. Für das hier vorgestellte Verfahren ist es folglich nötig, nicht wie bei den vorher beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Abstands allein den Tunnelstrom zu messen, sondern auch die Kraft.

Weymouth *et al.* [112] zeigten bereits mit Lateralkraftmikroskopie⁸, wie der Gleichgewichtsabstand zwischen einer CO-terminierter Spitze und einem CO-Molekül auf der Oberfläche bestimmt werden kann. Dieses Vorgehen wird im Folgenden beschrieben und angewandt, jedoch für die in dieser Arbeit verwendete Normalkraftmikroskopie, die dank niedrigem Rauschens unserer Mikroskops nun ebenso verwendet werden kann, und damit nicht mehr – wie in deren Publikation angesprochen – der Lateralkraftmikroskopie vorbehalten ist. Um die Abstandsbestimmung auch für andere CO-terminierte Spitzen zu generalisieren und das eingangs erwähnte Ziel zu erreichen, direkt aus einem Messwert den absoluten Abstand ableiten zu können, wird im nächsten Schritt aus dem Gleichgewichtsabstand eine Leitfähigkeitsreferenz berechnet, die es dann wie die anderen, im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Methoden erlaubt, für eine beliebige Leitfähigkeit den aktuellen absoluten Abstand zur Probe direkt zu berechnen.

Zunächst wird, wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert, ein dreidimensionaler Datensatz, bestehend aus einzelnen Bildern bei konstanter Höhe, über einem einzelnen CO-Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche mit einer CO-terminierten Messspitze aufgenommen und anschließend ausgewertet. Mithilfe der Sader-Jarvis-Methode ergibt

⁸ Für einen Übersichtsartikel zu dieser Variante der Rasterkraftmikroskopie sei etwa auf Ref. [124] verwiesen.

sich die vertikale Kraft sowie das Wechselwirkungspotential für die verschiedenen Höhen z_{rel} (vgl. Abschnitt 4.1.1). Da die Kraftentfaltung möglicherweise auch ungültig sein kann, wird der Wendepunkttest (s. Abschnitt 4.3.1) an der Abstandskurve der Vertikalkraft über dem Zentrum des CO-Moleküls auf der Oberfläche durchgeführt, da hier die größten Kraftgradienten auftreten. Der Test ergibt, dass die Kraftentfaltung für die gewählte Amplitude von 50 pm bis zum zweiten Wendepunkt gültig ist, der sich in einem kleineren Abstand als dem des Kraftnulldurchgangs und damit bereits im repulsiven Bereich befindet. Der Gleichgewichtsabstand kann also folglich korrekt aus der Kraft bestimmt werden. Für den stark repulsiven Bereich, der aber nicht benötigt wird, können die absoluten Kraftwerte falsch sein.

Abbildung 5.5a) zeigt das kurzreichweitige Wechselwirkungspotential U_{sr} für den nächsten Abstand zwischen Spitze und Probe. Das Potential ist null über der Kupferoberfläche (bedingt durch die Evaluation der kurzreichweitigen Kraft), positiv im Zentrum und negativ in einem Ring um das Zentrum. Die Potentialwerte sind jedoch nicht radialsymmetrisch um das Zentrum verteilt, sondern weisen eine Asymmetrie mit negativeren Werten im Bereich unten-links auf. Ursache dafür ist eine Verkipfung der CO-terminierten Spitze entlang der Achse senkrecht zur in Abb. 5.5a) eingezeichneten x' -Richtung: Das CO-Molekül folgt der Symmetrie der Metallspitze hinter ihm und verkippt in dieselbe Richtung wie die Metallspitze [87]. Entlang der x' -Richtung weist das Wechselwirkungspotential keine Asymmetrie auf und diese Richtung wird im Folgenden verwendet. Durch Bilden des negativen Gradienten in die x' - sowie z -Richtung auf dieser Linie durch das Zentrum erhält man die laterale bzw. vertikale Kraft als Schnittbild in der Ebene⁹ (x', z_{rel}) . Um den Gleichgewichtsabstand genau bestimmen zu können, wurden die Schnittbilder in x' -Richtung mit einem glättenden Spline-Fit [102] gefiltert.

Die kurzreichweitige, vertikale Kraft $F_{z,\text{sr}}$, dargestellt in Abb. 5.5b), weist eine Radialsymmetrie um das CO-Molekül auf, das sich lateral bei $x' = 0$ und vertikal außerhalb des Schnittbilds befindet. Mit kleiner werdendem Abstand zwischen Spitze und CO-Molekül auf der Probe nimmt zuerst die attraktive Kraft zu, ehe sie null und dann repulsiv wird. Der Bereich, in dem die Kraft zu null wird, ist deutlich als weißer Kreisbogen erkennbar. Abbildung 5.5c) zeigt die Lateralkraft

⁹ Da das dreidimensionale Potential vorliegt, kann die Kraft in eine beliebige Richtung berechnet werden, obwohl nur die vertikale Kraft bzw. die daraus abgeleitete Frequenzverschiebung gemessen wurde.

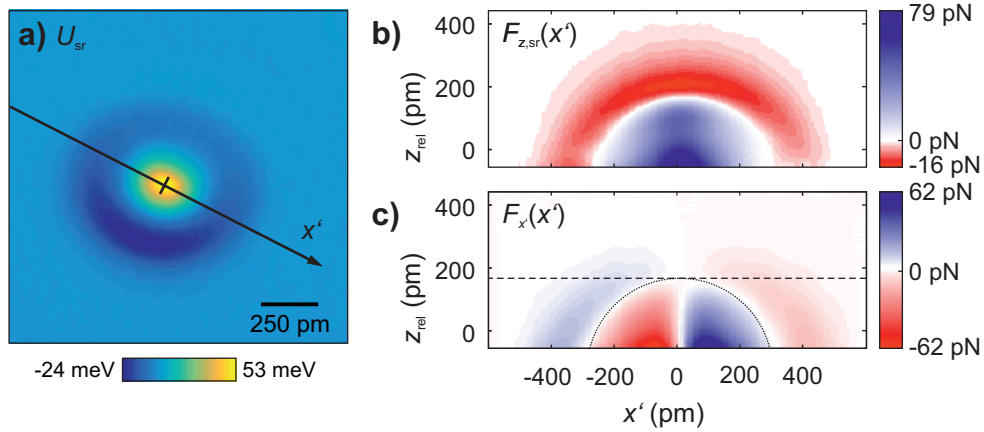


Abbildung 5.5: a) Kurzreichweitiges Wechselwirkungspotential U_{sr} für den nächsten Abstand zwischen CO-terminierter Spitze und CO-Molekül auf der Cu(111)-Probe. Ursache für die Asymmetrie ist eine verkippte Spitze entlang der Achse senkrecht zur x' -Richtung. b) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,\text{sr}}$ in der (x', z_{rel}) -Schnittebene. Die Richtung von x' ist in a) definiert und das CO-Molekül auf der Oberfläche befindet sich lateral am Ort $x' = 0$. Für stark repulsive Kräfte ist die Kraftentfaltung möglicherweise ungültig (s. Fließtext). c) Lateralkraft $F_{x'}$ entlang der x' -Richtung in der (x', z_{rel}) -Ebene. Der Kreisbogen markiert den Gleichgewichtsabstand zwischen Spitze und CO-Molekül auf der Oberfläche. Befinden sich beide exakt übereinander (bei $x' = 0$), entspricht dies dem relativen Abstand, der durch die gestrichelte, horizontale Linie gekennzeichnet ist. Die Schnittbilder in b) und c) sind mit einem glättenden Spline-Fit [102] gefiltert. Messparameter $A = 50$ pm, $f_0 = 26,448$ kHz, $U_b = -10$ mV

$F_{x'}$ in derselben Schnittebene. Mit sich verringerndem relativem Abstand z_{rel} wirken auch laterale Kräfte. Eine positive Kraft bedeutet dabei, dass die Kraft auf die Spitze in positive x' -Richtung nach rechts wirkt, eine negative Kraft entsprechend in gegengesetzte Richtung nach links. Bewegt sich die Spitze als Beispiel bei $z_{\text{rel}} \simeq 0$ vom linken Rand kommend auf das CO-Molekül auf der Oberfläche (am Ort $x' = 0$) zu, wirken zuerst attraktive Kräfte, ehe sie das Vorzeichen wechseln und anschließend repulsiv werden, bis sie über dem CO-Molekül wieder verschwinden. Jedoch sitzen beide CO-Moleküle nicht unendlich steif auf der Spitze bzw. Oberfläche, sondern verbiegen sich durch ihre laterale Federkonstante von etwa $0,24$ N/m auf der Spitze [112] bzw. $2,1$ N/m auf der Oberfläche [27] gemäß dem dritten Newtonschen Gesetz: Greift man das obige Beispiel wieder auf, so biegen sich beide CO-Moleküle zuerst aus ihrer Ruhelage zueinander hin, wenn sich die Spitze, vom linken Rand kommend, nach rechts bewegt. Anschließend sinkt die Lateralkraft wieder, wird zu null und die CO-Moleküle gehen wieder in ihre Ruhelage über. Danach setzen repulsive Kräfte ein und die Moleküle biegen sich voneinander weg, bis sie bei $x' = 0$, dem Ort, an dem beide CO-Moleküle exakt

übereinander stehen, wieder unausgelenkt sind.

Die Spitzenpositionen, an denen die Lateralkraft zwischen Attraktion und Repulsion genau null ist, liegen – abgesehen von $x' = 0$ – auf einem Kreisbogen (s. Abb. 5.5c)). Auf diesem Bogen befinden sich die CO-terminierte Spitze und das CO-Molekül auf der Oberfläche im Gleichgewichtsabstand, d. h. im Energieminimum. Da dort neben der lateralen Kraft auch die vertikale Kraft null ist, hat zum einen der Kreisbogen, an dem die Vertikalkraft null ist, denselben Ursprung und denselben Radius wie der der Lateralkraft (vgl. Abbildungen 5.5b) und c)). Zum anderen sind auf diesem Kreisbogen weder das CO-Molekül der Spitze noch das auf der Oberfläche lateral oder vertikal ausgelenkt, sodass die jeweiligen Federkonstanten nicht berücksichtigt werden müssen. Um den Gleichgewichtsabstand σ zu ermitteln, wird eine Kreisfunktion

$$z_{\text{rel}} = z_{\text{rel},0} + \sqrt{\sigma^2 - x'^2} \quad (5.3)$$

an die Datenpunkte gefittet¹⁰, an denen der Betrag der Lateralkraft kleiner als 1,5 pN ist. Damit ergibt sich ein Gleichgewichtsabstand $\sigma = 315$ pm um den Kreismittelpunkt $(x', z_{\text{rel},0}) = (0, -151 \text{ pm})$. Weymouth *et al.* [112] erhalten dagegen einen Gleichgewichtsabstands von 385 pm. Die Diskrepanz zu unseren Wert lässt sich dadurch erklären, dass Weymouth *et al.* einerseits nur einen Bruchteil eines Halbkreises für ihre Bestimmung der Kraftnulldurchgänge verwendet haben und dadurch der Wert von σ ungenau sein könnte. Andererseits könnte die Kraftentfaltung mit ihrer gewählten Amplitude ungültig sein, da die von ihnen direkt gemessene Lateralkraft viele Wendepunkte in ihrem Profil aufweist (vgl. Abb. 5.5c)).

Nimmt man an, dass hauptsächlich die beiden Sauerstoffatome der CO-Moleküle zur gemessenen Wechselwirkung beitragen [112, 123], entspricht der Gleichgewichtsabstand σ dem Abstand der Zentren der Sauerstoffatome (s. Abb. 5.6a)). Den absoluten Abstand zwischen Spitze und Probe z_σ erhält man für den Fall, dass sich, wie in Abb. 5.6a) skizziert, die Spitze exakt über dem CO-Molekül auf der Oberfläche befindet, über die Gleichung

$$z_\sigma = l_{\text{Cu-O}} + \sigma. \quad (5.4)$$

Der Kern-Kern-Abstand $l_{\text{Cu-O}}$ vom Sauerstoffatom des CO-Moleküls zum Kupfer-

¹⁰ Alternativ könnten ebenso die Nulldurchgänge der Vertikalkraft oder die Minima des Wechselwirkungspotentials zur Bestimmung von σ herangezogen werden.

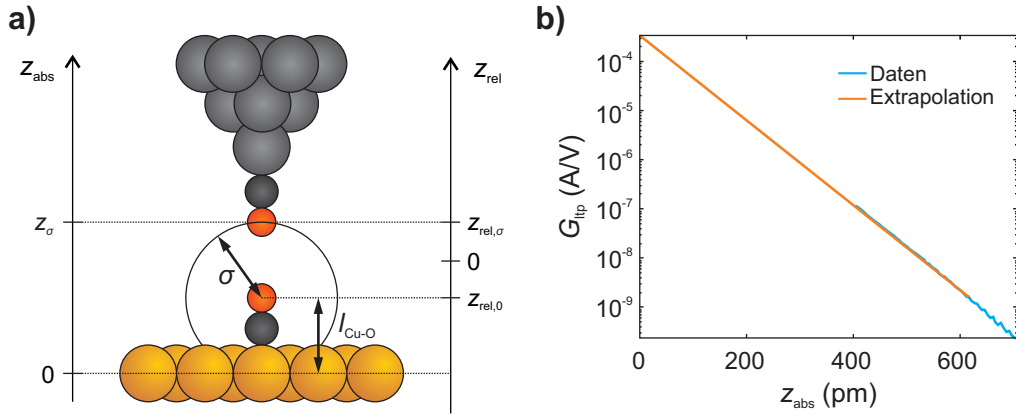


Abbildung 5.6: a) Skizze des Gleichgewichtsabstands σ der Wechselwirkung zwischen CO-terminierter Spitze und CO-Molekül auf der Cu(111)-Probe. Be-
findet sich das Sauerstoffatom der Spitze auf dem Kreisbogen mit Radius σ , so
wirkt keine laterale oder vertikale Kraft. Mithilfe des gefitteten Kreismittelpunkts
($x', z_{\text{rel},0}$) und σ kann der relative Abstand z_{rel} auf den absoluten, z_{abs} , geeicht
werden. b) Leitfähigkeit G_{ltp} als Funktion des absoluten Abstands (blaue Kurve)
nach der Umrechnung wie im Fließtext angegeben. Die Extrapolation zu $z_{\text{abs}} = 0$
(orange Kurve) liefert $G_{\text{ltp}}^{\text{CO}}$.

atom der Oberfläche, auf dem das CO-Molekül adsorbiert ist, wurde bereits mit-
hilfe von Dichtefunktionaltheorie zu 302 pm berechnet [111]. Damit ergibt sich mit
dem Gleichgewichtsabstand σ von 315 pm gemäß Gl. (5.4) ein absoluter Abstand
der Spitze, genauer gesagt des Sauerstoffatomkerns der CO-terminierten Spitze,
zum Kern der Kupferatome der Oberfläche von $z_{\sigma} = 617$ pm.

Um nun den absoluten Abstand für einen beliebigen Spitzen-Proben-Abstand an-
hand der Leitfähigkeit bestimmen zu können, muss zunächst der relative Abstand
 z_{rel} auf den absoluten geeicht werden. Der relative Abstand $z_{\text{rel},\sigma}$, in dem sich die
beiden Sauerstoffatome übereinander genau im Gleichgewichtsabstand befinden,
ist gegeben durch

$$z_{\text{rel},\sigma} = z_{\text{rel},0} + \sigma = -151 \text{ pm} + 315 \text{ pm} = 164 \text{ pm}, \quad (5.5)$$

als gestrichelte, horizontale Linie in den Abbildungen 5.5c) sowie 5.6a) einge-
zeichnet und entspricht dem absoluten Abstand $z_{\sigma} = 617$ pm. In diesem rela-
tiven Abstand $z_{\text{rel},\sigma}$ beträgt der Tunnelstrom I_{ltp} über der Kupferoberfläche¹¹
16,4 pA bei einer angelegten Biasspannung von -10 mV, was einer Leitfähig-

¹¹ Hier ist der Tunnelstrom am unteren Umkehrpunkt der Schwingung I_{ltp} zu verwenden, da
die Kraftentfaltung die Kraft auch am unteren Umkehrpunkt der Schwingung liefert. Der
Tunnelstrom über der Kupferoberfläche wurde dabei über eine horizontale Linie am unteren
Rand des 3D-Datensatzes (vgl. Abb. 5.5a)) gemittelt.

keit

$$G(z_{\text{rel},\sigma} = 164 \text{ pm}) = \left| \frac{16,4 \text{ pA}}{-10 \text{ mV}} \right| = 1,64 \text{ nA/V} = G(z_{\text{abs}} = 617 \text{ pm}) \quad (5.6)$$

im absoluten Abstand von 617 pm entspricht. Die Leitfähigkeit lässt sich damit nun auch als Funktion des absoluten Abstands angeben und ist in Abb. 5.6b) dargestellt. Mithilfe der Tunnelstrom-Abklingkonstante $\kappa = 9,91 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$, die man aus dem exponentiellen Fit an die Tunnelstrom-Abstands-Kurve über der Kupferoberfläche erhält, und der Gleichung

$$G(z_{\text{abs}}) = G_{0,\text{abs}}^{\text{CO}} \exp(-2\kappa z_{\text{abs}}) \quad (5.7)$$

lässt sich nun $G_{0,\text{abs}}^{\text{CO}}$, die Leitfähigkeit für $z_{\text{abs}} = 0$, berechnen:

$$G_{0,\text{abs}}^{\text{CO}} \stackrel{(5.7)}{=} G(z_{\text{abs}}) \exp(2\kappa z_{\text{abs}}) \stackrel{(5.6)}{=} 338 \text{ }\mu\text{A/V} = (2,96 \text{ k}\Omega)^{-1}. \quad (5.8)$$

Graphisch entspricht dieses Vorgehen der Extrapolation der beim logarithmischen Auftragen linearen Leitfähigkeitskurve als Funktion des absoluten Abstands bis zu $z_{\text{abs}} = 0$ (s. Abb. 5.6b)). Einen Ausdruck, um nun für eine beliebige Leitfähigkeit G , die man mit einer CO-terminierten Spitze über der Kupferoberfläche misst, den absoluten Abstand zu bestimmen, erhält man nach Umformung von Gl. (5.7):

$$z_{\text{abs}} = \frac{1}{2\kappa} \ln \left(\frac{338 \text{ }\mu\text{A/V}}{G} \right). \quad (5.9)$$

Es sei hier noch einmal angemerkt, dass z_{abs} dem vertikalen Kern-Kern-Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des CO-Moleküls an der Spitze und einem Kupferoberflächenatom entspricht.

Nun lässt sich überprüfen, inwieweit die Annahmen von Ternes *et al.* [121] und Schneiderbauer *et al.* [21] zutreffen, dass deren Definition von $z = 0$ dem Punktkontakt entspricht, d. h. sich die Schalen des Spitzenfrontatoms und des Kupferoberflächenatoms mit ihren jeweiligen kovalenten Radien gerade berühren. Laut Schneiderbauer *et al.* beträgt die Leitfähigkeit für eine CO-terminierte Spitze im Punktkontakt mit der Kupferoberfläche $G_0^{\text{CO}} = (404\,497 \text{ }\Omega)^{-1}$. Der Kern-Kern-Abstand bei Punktkontakt liegt bei $r_{\text{Cu}} + r_{\text{O}} = 132 \text{ pm} + 66 \text{ pm} = 198 \text{ pm}$ [125]. Gemäß Gl. (5.9) entspricht diese Leitfähigkeit bei einem typischen Wert für κ von $1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ mit der vorgestellten, neuen Abstandsbestimmung jedoch einem Kern-Kern-Abstand von 246 pm, also 48 pm mehr. Dieser Versatz gilt aufgrund der Art

und Weise, wie Schneiderbauer *et al.* die Leitfähigkeit für eine CO-terminierte Spitze herleiten (vgl. Abschnitt 5.2.1 oder Ref. [21]), auch für den Punktkontakt einer Metallspitze mit der Kupferoberfläche: ζ in Abb. 5.4, der Abstand der Schalen, beträgt also 48 pm. Der Kern-Kern-Abstand von 246 pm für den Metallpunktkontakt stimmt sehr gut mit dem Nächsten-Nachbar-Abstand von 255 pm im Kupferkristall überein. Umgekehrt lässt sich dies nun ausnutzen und ein ungefährender absoluter Abstand für die Metallspitze angeben: Für $G = G_0 = (12\,906\,\Omega)^{-1}$ beträgt er $2r_{\text{Cu}} + \zeta = 2 \cdot 132\,\text{pm} + 48\,\text{pm} = 312\,\text{pm}$. Analog zu Gl. (5.9) erhält man für die Metallspitze damit

$$z_{\text{abs}}^{\text{Metall}} = \frac{1}{2\kappa} \ln \left(\frac{39,7\,\text{mA/V}}{G} \right). \quad (5.10)$$

Für Metallspitzen ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch die Metallatome direkt hinter dem Spitzenfrontatom zum Gesamtstrom beitragen und der absolute Abstand dadurch etwas unterschätzt wird. Bei CO-terminierten Spitzen dagegen befinden sich die Metallatome mindestens um die Bindungslänge des CO-Moleküls plus der Bindungslänge vom Kohlenstoff zum Metallatom (insgesamt ca. 300 pm) hinter dem Sauerstoff-Frontatom, sodass der zusätzliche Beitrag weiterer Spitzenatome für die Abstandsbestimmung bei CO-terminierten Spitzen vernachlässigt werden kann. Für eine detailliertere Betrachtung dieses zusätzlichen Beitrags sei auf die Referenzen [21, 87] verwiesen.

5.2.3 Gemeinsame Abstandsreferenz für Experiment und Theorie

Für den Vergleich der experimentellen und theoretischen Ergebnisse ist es unabdingbar, die Abstände zwischen Spitze und Probe auf einer gemeinsamen Achse aufzutragen. Da die vorliegenden Resultate der DFT(-D3)-Rechnungen auf den Kern-Kern-Abstand d zwischen dem Sauerstoffatom an der Spitze und dem jeweiligen Adatom auf der Oberfläche bezogen sind, werden auch die beiden anderen Methoden darauf referenziert.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bereits die nicht-triviale absolute Abstandsbestimmung aus dem Experiment behandelt. Hieraus lässt sich der Kern-Kern-Abstand zwischen dem Sauerstoffatom des CO-Moleküls an der Spitze und einem

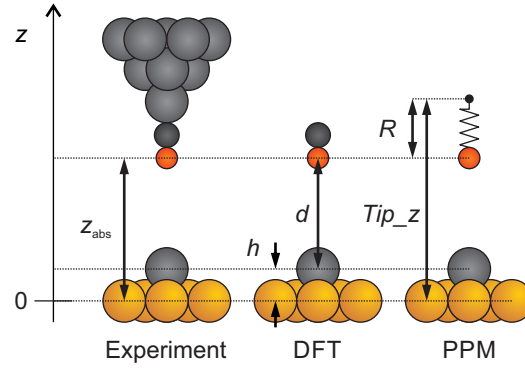


Abbildung 5.7: Gemeinsame Abstandsreferenz für Experiment und Theorie. Da der Kern-Kern-Abstand d zwischen Sauerstoffatom und Adatom sowie die Adsorptionshöhe h aus den DFT-Berechnungen vorliegen, lässt sich ersterer für das Experiment aus dem absoluten Abstand z_{abs} berechnen. Für das *Probe Particle Model* benötigt man den Abstand des Angelpunkts zum Koordinatenursprung Tip_z und die Bindungslänge des *Probe Particles* R .

Adatom	h (pm)
Cu	184
Fe	186
Si	168

Tabelle 5.2: Adsorptionshöhe h der verschiedenen Adatome aus DFT-Berechnungen. Die Werte stammen aus der Differenz der z -Koordinaten des Adatomkerns und dem Mittelwert der Kernpositionen der Kupferoberflächenatome. Die Koordinaten wiederum sind jeweils den LOCPOT-Dateien der DFT-Berechnungen entnommen [32].

Kupferoberflächenatom, z_{abs} , berechnen. Den gewünschten Abstand d für das Experiment erhält man aus

$$d = z_{\text{abs}} - h, \quad (5.11)$$

wobei h die Adsorptionshöhe bezeichnet, die sich aus den DFT-Berechnungen ergibt (s. Abb. 5.7 und Tab. 5.2 für Zahlenwerte). Im Fall des *Probe Particle Models* ist der vertikale Abstand des Angelpunkts, um den das Sondenatom im Abstand R relaxieren kann, von den Kupferoberflächenatomen durch den Eingabeparameter¹² Tip_z gegeben. Da die Koordinaten aller Probenatome aus den DFT-Berechnungen extrahiert sind, berechnet sich d hier zu

$$d = Tip_z - R - h. \quad (5.12)$$

¹² Der Parameter Tip_z bezieht sich immer auf den Koordinatenursprung $z = 0$, der hier der Einfachheit halber auf die Höhe der Kupferoberflächenatome gelegt sei.

Eine zusätzliche, vertikale Abstandsänderung durch eine eventuelle Verbiegung des CO-Moleküls, wie sie im *Probe Particle Model* möglich ist, wird nicht berücksichtigt. Dies ist im Einklang mit dem Experiment, in dem auch die Position der makroskopischen Spitze verwendet wird, sowie mit den DFT-Berechnungen, in denen das CO-Molekül steif gehalten wird.

5.3 Ergebnisse

In den folgenden Unterabschnitten werden für jedes der untersuchten Adatome separat die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und mit den jeweiligen Resultaten aus dem *Probe Particle Model* und den DFT(-D3)-Berechnungen verglichen. Es sei hier angemerkt, dass im Experiment für jedes Adatom durchgängig dieselbe CO-Spitze verwendet und das gleiche Adatom abgerastert wird; für die verschiedenen Adatome sind die Metallspitzenhintergründe der CO-Spitzen nicht exakt identisch. Durch die Betrachtung der kurzreichweitigen Kräfte (vgl. Abschnitt 5.1.1) spielt dies aber in erster Näherung keine Rolle.

5.3.1 Silizium-Adatom

Abbildung 5.8a) zeigt das STM-Topographiebild eines Silizium-Adatoms, gemessen mit einer CO-Spitze und aktiver Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom ($\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ bei -10 mV Biasspannung und 50 pm Amplitude). Das Adatom erscheint darin als runde Erhebung mit einer Höhe von ca. 128 pm gegenüber der Kupferoberfläche. Um seinen Adsorptionsplatz auf der Oberfläche zu bestimmen, wird der Tunnelstromsollwert auf $1,5 \text{ nA}$ erhöht. Für noch größere Werte (sprich kleinere Abstände) würde das Adatom lateral manipuliert werden. Im Frequenzverschiebungskanal, gezeigt in Abb. 5.8b), zeichnet sich nun sehr schwach ein periodisches Gitter um das Adatom herum ab. Das Adatom selbst zeigt eine Wulst um sein helles Zentrum, die durch das Verbiegen des CO-Moleküls an der Spitze zustande kommt; der Bereich rechts davon erscheint durch den attraktiven Einfluss der leicht verkippten Metallspitze hinter dem CO-Molekül dunkel. Um den Kontrast des Gitters zu verstärken, wird das Frequenzverschiebungsbild Laplace- und anschließend wieder Gauß-gefiltert. Das Resultat ist in Abb. 5.8c) zu sehen. Hier lässt sich das hexagonale Gitter der fcc(111)-Kupferoberfläche mit dem Nächste-Nachbarn-Abstand von 255 pm überlagern und damit

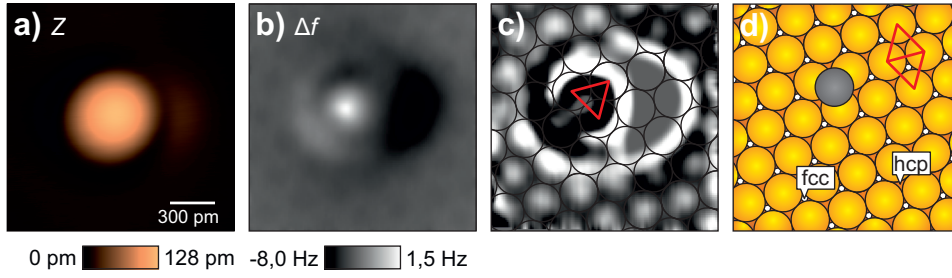


Abbildung 5.8: **a)** STM-Topographiebild eines Silizium-Adatoms bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ mit $U_b = -10 \text{ mV}$ und $A = 50 \text{ pm}$. Die Höhe des Adatoms beträgt ca. 128 pm. **b)** Bei einem höheren Tunnelstromsollwert von 1,5 nA zeichnet sich das Kupfergitter im Frequenzverschiebungsbild ab. Die Drift hat den Rasterbereich gegenüber a) leicht verschoben. Das Bild ist mit einem 6 pm breiten Gaußfilter gefiltert. **c)** Im Laplace- und anschließend wieder Gauß-gefilterten Bild von b) erkennt man das Kupfergitter deutlich. Daraus ergibt sich der in **d)** skizzierte Adsorptionsplatz eines Silizium-Adatoms in einer fcc-Mulde. Der in Bild a) angegebene Maßstab ist für alle Bilder identisch.

ein Muldenplatz als Adsorptionsort finden. Das eingezeichnete, rote Dreieck, das von den nächsten Nachbaratom des Muldenplatzes gebildet wird, zeigt nach unten. In einem früheren Experiment¹³ wurde gezeigt, dass es sich bei solch einem Muldenplatz um eine fcc-Mulde handelt; in einer hcp-Mulde würde das Dreieck nach oben zeigen (vgl. Abb. 5.8d)). Die Adsorption eines Silizium-Adatoms erfolgt also in einem fcc-Muldenplatz, was auch die DFT-Berechnungen bestätigen [32].

Um das Kraftfeld über diesem Adatom experimentell zu erhalten, wird ein dreidimensionaler Satz an Bildern in verschiedenen Höhen mit ausgeschalteter Abstandsregelung aufgenommen und ausgewertet (vgl. dazu Abschnitt 5.1.1). Aufgrund eines externen Kurzschlusses während der Datenakquise ist der dreidimensionale Datensatz unvollständig. Im letzten, vollständig aufgenommenen Frequenzverschiebungsbild ist noch ein Kontrast zwischen dem Silizium-Adatom und der Kupferoberfläche vorhanden, sodass die Entfaltung der Kraft aus diesem Datensatz nicht zulässig ist. Um dennoch die Kraftentfaltung zu ermöglichen, werden zwei vorher gemessene Spektren, eines exakt über dem Zentrum des Adatoms und eines über der Kupferoberfläche, an die vorhandenen Frequenzverschiebungsdaten gefittet. Damit können Frequenzverschiebungsbilder bis zu einer Höhe simuliert werden, in der kein Kontrast innerhalb eines Δf -Bildes mehr vorhanden ist, sodass die Kraftentfaltung möglich ist. Zum Zeitpunkt der Messung war jedoch

¹³ durchgeführt von S. Matencio; in Analogie für ein verdrehtes Piezoröhrchen in Ref. [126] gezeigt

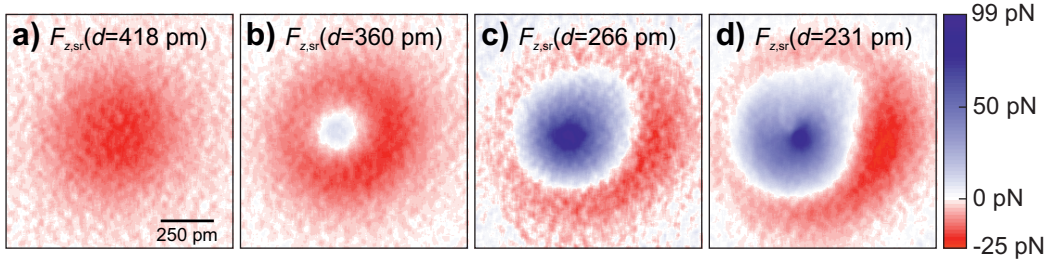


Abbildung 5.9: Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ über dem Silizium-Adatom für vier verschiedene, charakteristische Abstände d aus den experimentellen Daten. Der Abstand nimmt dabei von a) nach d) ab. Der Maßstab in a) und die Skala rechts gelten für alle Bilder. Da die Kraftentfaltung hier ungültig sein kann, können auch die absoluten Kraftwerte falsch sein; der generelle Kontrast bleibt aber davon unberührt. Messparameter $A = 50$ pm, $f_0 = 29,191$ kHz, $U_b = -10$ mV

noch nicht bekannt, dass die Kraftentfaltung nur begrenzt gültig sein kann (s. Abschnitt 4.2). Der nachträgliche Wendepunkttest am Kraft-Abstands-Spektrum über dem Adatom liefert das Ergebnis, dass die Kraftentfaltung für die damals gewählte Amplitude in der Tat ungültig sein kann. Da kein Datensatz mit korrekter Amplitude mehr aufgenommen werden konnte, ist es deswegen möglich, dass die absoluten Kraftwerte für Abstände näher als am Wendepunkt der Kraft nicht exakt richtig sind. Der generelle Kontrast bleibt jedoch erhalten (vgl. Abschnitt 4.3.3) und wird im Folgenden diskutiert.

Abbildung 5.9 zeigt die kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ für vier verschiedene, charakteristische Abstände d von fern a) nach nah d). Der Abstand d bezeichnet dabei den vertikalen Kern-Kern-Abstand zwischen dem Adatom und dem Sauerstoffatom der CO-Spitze; er ist, wie in Abschnitt 5.2.3 beschrieben, bestimmt. Für $d = 418$ pm, dargestellt in Abb. 5.9a), herrscht maximale Attraktion über dem Adatom. Diese nimmt für kleiner werdende Abstände ab, bis bei 360 pm Repulsion über dem Zentrum einsetzt (s. Abb. 5.9b)). Ein attraktiver Ring um die Repulsion bleibt erhalten, wird aber für noch kleinere Abstände nach außen gedrängt, während die laterale Größe der Repulsion weiter zunimmt. Maximale Repulsion wirkt über dem Zentrum bei $d = 266$ pm (s. Abb. 5.9c)), während für noch kleinere Abstände (vgl. mit Bild d)) deutliche Effekte der CO-Verbiegung sichtbar werden: Die maximale Repulsion verschiebt sich aus dem Zentrum nach links-unten und das Silizium-Adatom wird zunehmend asymmetrisch sowie lateral größer. Die Asymmetrie wird dabei maßgeblich von der Verkipfung der Metallspitze hinter dem CO-Molekül der Spitze bestimmt [87].

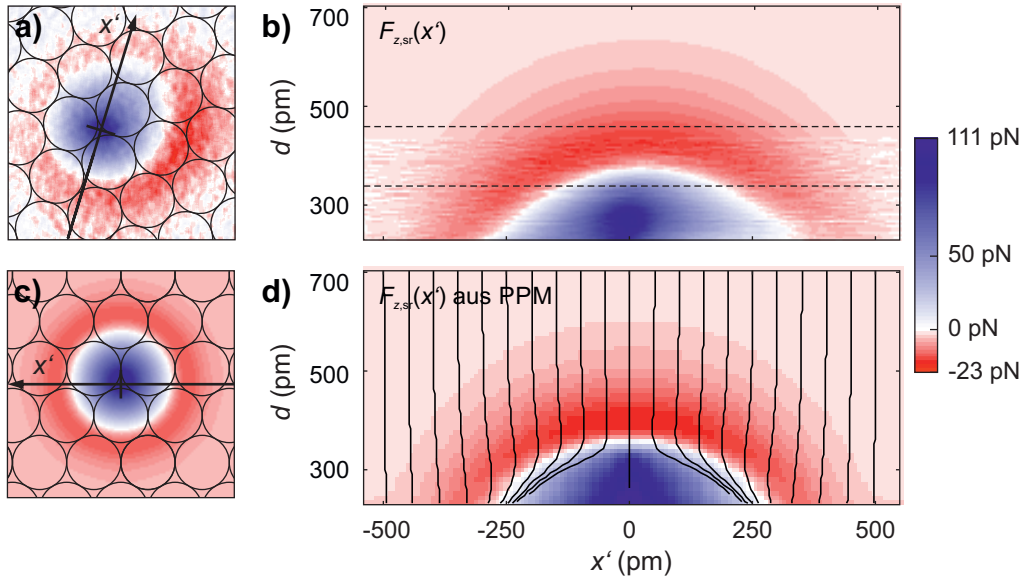


Abbildung 5.10: a) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ aus Abb. 5.9c) mit überlagertem Gitter und eingezeichneter Richtung x' , die parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Gitters verläuft. b) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ in der (x', d) -Schnittebene aus den experimentellen Daten. Das Adatom befindet sich lateral am Ort $x' = 0$. Unterhalb der horizontalen, gestrichelten Linien, die die Wendepunkte der Kraft-Abstands-Kurve bei $x' = 0$ markieren, kann die Kraftentfaltung fehlerhaft sein. c) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$, berechnet mit dem *Probe Particle Model* für denselben Abstand wie in a). Hier ist ebenso das Kupfergitter überlagert und die zu a) äquivalente Richtung x' gekennzeichnet. d) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ in der (x', d) -Schnittebene, berechnet mit dem *Probe Particle Model*. Die vertikalen Linien illustrieren die Trajektorien des Sondenatoms. Die Position des Adatoms wie auch der Datenbereich von x' und d sind für c) und d) identisch. Die Skala rechts gilt für alle Bilder. Simulationsparameter siehe Tab. 5.1 auf S. 63, jedoch mit $k_{x,y} = 0,5 \text{ N/m}$ und $Q_{PP} = 0$

Eine elegante Möglichkeit, den Verlauf der Kraft als Funktion des vertikalen Abstands d darzustellen, bietet ein tomographisches Schnittbild entlang einer vertikalen Ebene (x', d) . Die Richtung x' ist dabei so gewählt, dass sie parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Gitters der Kupferoberfläche verläuft und durch das Adatomzentrum führt (s. Abb. 5.10a)). Die Orientierung des Gitters und der Adsorptionsplatz des Adatoms sind dabei Abb. 5.8d) entnommen. In Abb. 5.10b) ist die kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ in der (x', d) -Schnittebene dargestellt. Das Silizium-Adatom befindet sich lateral bei $x' = 0$. Zum Vergleich mit dem Schnittbild der experimentellen Daten zeigt Abb. 5.10d) die kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$, die mit dem *Probe Particle Model* (vgl. Abschnitt 5.1.2) für die Parameter $k_{x,y} = 0,5 \text{ N/m}$ und $Q_{PP} = 0$ berechnet ist (zur Wahl dieser Parameter s. unten). Der Bereich ist dabei identisch zu b) und die Richtung so gewählt,

dass sie in eine zum Experiment in a) äquivalente Richtung zeigt¹⁴; dies geht aus Abb. 5.10c) hervor. Die Variable d bezeichnet (wie im Experiment) auch hier den vertikalen Kern-Kern-Abstand zwischen dem unrelaxierten Sondenatom und dem Adatom.

Sowohl die Bilder in gleicher Höhe in a) und c) wie auch die Schnittbilder in b) und d) zeigen insgesamt eine sehr hohe qualitative und quantitative Übereinstimmung zwischen dem Experiment und den Ergebnissen des *Probe Particle Models*: Sowohl die Größe des Adatoms, sprich die laterale Ausdehnung, wie auch der Kraftkontrast stimmen im gesamten Abstandsbereich sehr gut überein, obwohl in diesem Modell die Spitze lediglich aus einem relaxierfähigen Sondenatom besteht und die Wechselwirkung ausschließlich durch paarweise Lennard-Jones-Potentiale modelliert ist. Dies impliziert, dass auch im Experiment die Wechselwirkung zwischen der CO-Spitze und dem Adatom hauptsächlich durch das Sauerstoffatom der Spitze gemessen wird. In Abb. 5.10d) sind zusätzlich einige ausgewählte Trajektorien des Sondenatoms in der (x', d) -Ebene¹⁵ als vertikale Linien eingezeichnet. Sie verdeutlichen, dass das Sondenatom und damit auch das CO-Molekül im Experiment im Einfluss der wirkenden Kraft relaxiert und sich verbiegt. Besonders deutlich wird dies im Bereich um das Adatom: Bei attraktiven Kräften biegt es sich zum Adatom hin, bei negativen Kräften lateral bis zu ca. 130 pm vom Adatom weg. Daraus leitet sich eine wichtige Folgerung ab: Das CO-Molekül misst, wenn es im Kraftfeld aus seiner Ruhelage ausgelenkt wird, die Kraft an einem anderen Ort als dem seiner Ruhelage (und dem der makroskopischen Spitze). Daher enthält ein Pixel in einem zweidimensionalen Bild nicht notwendigerweise die Wechselwirkung am Ort des Pixels, sondern an dem Ort, zu dem das CO-Molekül relaxiert ist.

Die Kraft-Abstands-Spektren über dem Adatom bei $x' = 0$, die in Abb. 5.11a) geplottet sind, zeigen für $d \gtrsim 400$ pm ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und *Probe Particle Model*. Die Kraftminima liegen jedoch nicht exakt am selben Ort. Darüber hinaus ist der Kraftgradient für sich weiter

¹⁴ Exakt über dem Adatom ist die Lateralkraft immer null. Dies führt im *Probe Particle Model* dazu, dass sich das Sondenatom aus numerischen Gründen erst bei kleineren Abständen schlagartig wegbiegt und an dieser Stelle ein scharfer Sprung in der $F_{z, sr}(d)$ -Kurve entsteht. Um dieses Artefakt zu vermeiden, sind die Kräfte in einer Ebene ein Pixel in y -Richtung über dem Zentrum des Adatoms dargestellt. Bis auf den scharfen Sprung sind sie qualitativ und quantitativ identisch.

¹⁵ Das Sondenatom relaxiert in alle drei Raumrichtungen. Für die Linie bei $x' = 0$ ist zum Beispiel zu sehen, dass das Sondenatom bei repulsiven Kräften in z -Richtung zurückgedrängt wird.

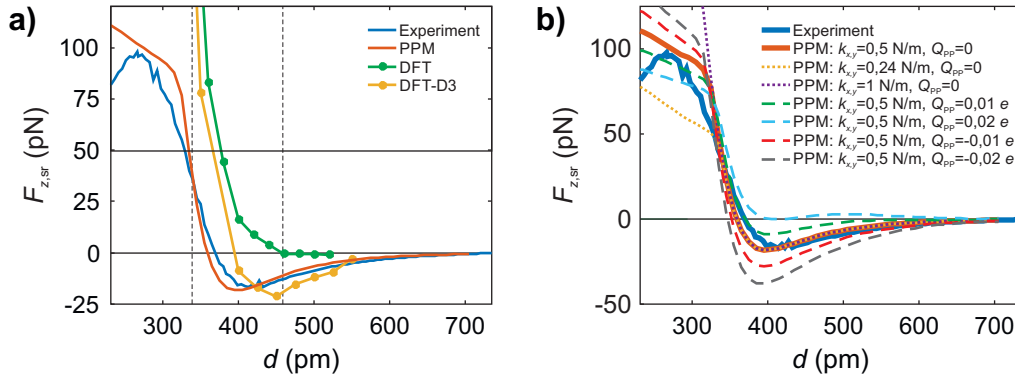


Abbildung 5.11: Kraft-Abstands-Spektren über dem Zentrum des Silizium-Adatoms bei $x' = 0$. **a)** Die experimentelle Kurve stimmt für $d > 400$ pm sehr gut mit der Kurve aus dem *Probe Particle Model* (PPM) überein. Die Datenpunkte aus den DFT-Berechnungen zeigen keinerlei Attraktion, während die aus den DFT-D3-Berechnungen sehr ähnliche Kräfte liefern, im Vergleich mit den beiden anderen Kurven allesamt aber um knapp 50 pm nach rechts verschoben sind. **b)** Der Vergleich der experimentellen Kurve mit berechneten Kurven aus dem PPM für verschiedene Parameterpaare aus lateraler Steifigkeit $k_{x,y}$ und Ladung Q_{PP} des Sondenatoms ergibt, dass das Paar $k_{x,y} = 0,5$ N/m und $Q_{PP} = 0$ die beste Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve aufweist.

verringende Abstände im *Probe Particle Model* zunächst negativer als der der experimentellen Kurve. Bei $d \simeq 320$ pm knickt die Kraftkurve des Modells weg, was durch die Relaxation des Sondenatoms verursacht wird. Die experimentelle Kraftkurve erreicht bei $d \simeq 270$ pm ein Maximum und fällt dann für kleiner werdende Abstände wieder ab. Die Diskrepanzen zwischen beiden Kurven lassen sich mit hoher Wahrscheinlichkeit dadurch erklären, dass die Kraftentfaltung für die experimentellen Daten, wie vorher bereits erwähnt, ungünstig ist. In diesen Fällen weist die entfaltete Kraftkurve für Abstandswerte linker Hand der Kurvenwendepunkte, die in Abb. 5.11a) durch zwei vertikale, gestrichelte Linien gekennzeichnet sind, eine andere Steilheit und andere Extremwerte als die wirkliche Kraftkurve auf, die nicht aus diesen Messdaten reproduzierbar ist. Auch das Abknicken der Kraftkurve für sehr kleine Abstände kann rein durch die Ungültigkeit der Kraftentfaltung induziert sein. Für Details zu dieser Thematik sei auf Abschnitt 4.2 f. verwiesen.

Aus Abb. 5.11a) wird auch deutlich, dass die experimentelle Bestimmung des absoluten Abstands (s. Abschnitt 5.2), aus dem d ermittelt wird, in sehr guter Näherung mit dem tatsächlichen Abstand übereinstimmt, der im *Probe Particle Model* fester Eingabeparameter ist (und aus den DFT-Berechnungen stammt). Um zu verdeutlichen, dass die freien Parameter für die Simulationen mit dem

Probe Particle Model korrekt gewählt sind, werden in Abb. 5.11b) die experimentell bestimmte Kraftkurve sowie mehrere mit dem Modell berechnete Kurven für verschiedene Parameterpaare von lateraler Steifigkeit $k_{x,y}$ und Ladung Q_{PP} dargestellt. Die laterale Steifigkeit kann im Bereich von 0,24 bis 1,6 N/m liegen [112, 127]. Wählt man eine kleinere laterale Steifigkeit statt der verwendeten 0,5 N/m, führt dies zu einem früheren Wegknicken der Kraftkurve. Umgekehrt bewirkt eine zu harte Steifigkeit, dass die maximal repulsive Kraft massiv steigt, da sich die Relaxation des Sondenatoms verringert. Eine positive Ladung des Sondenatoms bedingt eine elektrostatische Abstoßung vom Silizium-Adatom, das auf der glatten Kupferoberfläche aufgrund des Smoluchowski-Effekts [128] eine positive Partialladung trägt. Experimentell erhält man aber ein attraktives Minimum für $d \simeq 400$ pm. Dieses kann durch den attraktiven Teil des Lennard-Jones-Potentials in Kombination mit einer sehr kleinen positiven oder einer negativen Ladung verursacht werden. Eine negative Ladung führt jedoch zu einer größeren Attraktion als experimentell gemessen, eine kleine positive Ladung zu einer geringeren Attraktion oder gar Repulsion für größere Abstände, sodass $Q_{PP} = 0$ die beste Übereinstimmung liefert.

Die Datenpunkte aus den DFT- und DFT-D3-Rechnungen (vgl. Abschnitt 5.1.3) sind ebenfalls in Abb. 5.11a) dargestellt. Die DFT-Rechnungen liefern keinerlei attraktive Kräfte. Erst durch Berücksichtigung der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen in DFT-D3 ergeben sich quantitativ sehr ähnliche Kraftwerte zu den Werten des Experiments und des *Probe Particle Models*. Da in den DFT-D3-Berechnungen die Spitze lediglich aus einem CO-Molekül besteht, bestätigt dies erneut, dass die experimentell gemessene Wechselwirkung primär aus der Wechselwirkung zwischen dem CO-Molekül und dem Adatom stammt und nicht die gesamte Spitze inklusive Metallhintergrund berücksichtigt werden muss. Gegenüber der Kraftkurven aus dem Experiment und der Simulation befinden sich die DFT-D3-Datenpunkte jedoch bei knapp 50 pm größeren Abständen. Die Atomabstände für die Simulationen mit dem *Probe Particle Model* sind aus den DFT-D3-Daten extrahiert, sodass die Diskrepanz zwischen beiden zunächst verwundert. Aber: Die Berücksichtigung der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgt in den vorliegenden DFT-D3-Berechnungen mithilfe zusätzlicher Funktionale zur Dispersionskorrektur. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Funktionale, die jeweils verschiedene Dispersionsenergieminima an verschiedenen Orten liefern [119]. Daher wird vermutet, dass der laterale Versatz des DFT-D3-Kraft-Abstands-Spektrum gegenüber den beiden anderen Kurven daher rührt. Dass die

Kraft für $d < 350$ pm weiter stark repulsiv wird, lässt sich dadurch erklären, dass in den DFT-D3-Rechnungen das CO-Molekül festgehalten ist und nicht relaxieren kann.

Insgesamt wird der experimentelle Kontrast in sehr guter Näherung durch das *Probe Particle Model* und auch mit den DFT-D3-Berechnungen reproduziert, dort allerdings ohne dem Bereich, in dem sich das Kohlenstoffmonoxidmolekül an der Spitze verbiegt. Anhand der Modellkomponenten des *Probe Particle Models* wird deutlich, dass sich die Wechselwirkung zwischen der CO-Spitze und dem Adatom vollständig durch eine Kombination aus einem Lennard-Jones-Potential und der Relaxation des Sondenatoms erklären lässt und für die Beschreibung der Wechselwirkung nur das vorderste Atom der kompletten Spitze inklusive Metallhintergrund, also lediglich das Sauerstoffatom, berücksichtigt werden muss.

5.3.2 Kupfer-Adatom

Rastert man mit einer CO-Spitze und aktivierter Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom ($\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100$ pA, $U_b = -10$ mV und $A = 50$ pm) über ein Kupfer-Adatom, erhält man das in Abb. 5.12a) gezeigte STM-Topographiebild. Darin erscheint das Adatom als radialsymmetrische Erhebung. Seine Höhe beträgt ca. 89 pm und damit etwa 40 pm weniger als die Höhe des Silizium-Adatoms. Der Adsorptionsplatz wird analog durch Erhöhen des Tunnelstromsollwerts auf hier 2,5 nA bestimmt. Im Frequenzverschiebungsbild in Abb. 5.12b) erkennt man nun das Kupfergitter. Auffälliger ist jedoch das Kupfer-Adatom selbst: Die Frequenzverschiebung ist in dessen Zentrum negativer als am „Rand“; so erscheint es, anders als das Silizium-Adatom, als Torus. Da das Bild bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom aufgenommen wurde, könnte sein Kontrast aber auch durch Artefakte der Abstandsregelung entstanden sein¹⁶. Wenn man ein Frequenzverschiebungsbild in konstanter Höhe mit einem gemittelten Tunnelstrom von 2,5 nA über dem Kupfer-Adatom aufnimmt (nicht gezeigt), erscheint es auch als Torus; der Kontrast wird in diesem Fall durch die aktive Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom lediglich verstärkt. Abbildung 5.12c) zeigt das Bild aus b) mit dem

¹⁶ Zum Beispiel kann der Abstand über dem Adatom so groß sein, dass noch Attraktion herrscht, während sich die Spitze am „Rand“ des Adatoms in einem kleineren Abstand befindet und dort bereits repulsive Kräfte wirken, die eine kleinere Frequenzverschiebung verursachen.

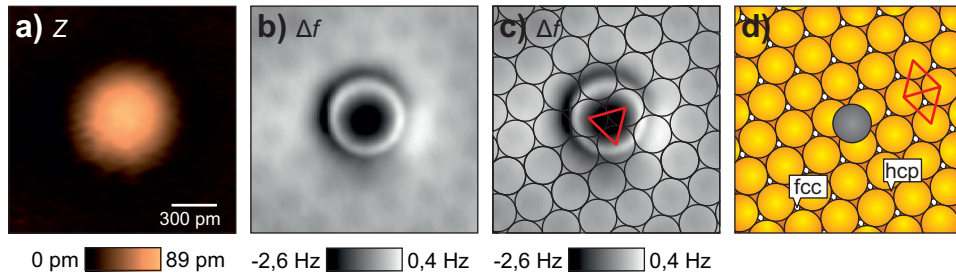


Abbildung 5.12: **a)** STM-Topographiebild eines Kupfer-Adatoms bei Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ mit $U_b = -10 \text{ mV}$ und $A = 50 \text{ pm}$. Die Höhe des Adatoms beträgt ca. 89 pm . **b)** Im Frequenzverschiebungsbild ist dieses bei einem höheren Tunnelstromsollwert von $2,5 \text{ nA}$ als Torus sichtbar (hier $A = 30 \text{ pm}$). Auch das Kupfergitter ist erkennbar. **c)** Die Überlagerung des Gitters über das Bild in b) ergibt einen Muldenadsorptionsplatz, dessen direkte Nachbaratome ein Dreieck nach schräg unten bilden. **d)** Dies liefert einen Adsorptionsplatz in einer fcc-Mulde. Der Maßstab, angegeben in a), ist für alle Bilder identisch. Die Bilder a) bis c) sind mit einem 4 pm breiten Gaußfilter gefiltert.

überlagerten Kupfergitter. Das Adatom befindet sich in einem Muldenplatz. Diffusions- und Manipulationsexperimente sowie Berechnungen anderer Forschungsgruppen [75] haben gezeigt, dass die Adsorption einzelner Kupferadatomatome sowohl in einem fcc- wie auch einem hcp-Muldenplatz möglich ist, wenn auch erstere bevorzugt und für die vorherrschende Mikroskoptemperatur stabil ist. Zur eindeutigen Bestimmung des Adsorptionsplatzes wurde für diesen Messaufbau bereits ein Experiment durchgeführt, das in Ref. [126] beschrieben ist. Dies ergibt, dass ein Muldenplatz in einem Dreieck, das von dessen direkten Nachbaratomen gebildet wird und schräg nach unten zeigt, ein fcc-Platz ist, der andere mit dem Dreieck nach oben ein hcp-Platz (s. Abb. 5.12d)). Das Kupfer-Adatom hier adsorbiert folglich auf einem fcc-Muldenplatz. Dies bestätigen auch die DFT-Berechnungen [32].

Das Kraftfeld über diesem Kupfer-Adatom wird wieder aus einem dreidimensionalen Satz an Bildern in konstanter Höhe für einen Bereich von verschiedenen Abständen gewonnen. Zwar existiert bereits ein solcher Datensatz von Joachim Welker [107] für dasselbe System aus CO-Spitze und Kupfer-Adatom auf Cu(111), der Wendepunkttest an diesen Daten zeigt jedoch, dass die Kraftentfaltung mit der damals gewählten Amplitude ungültig sein kann. Um die korrekten Kräfte zu erhalten, wird daher ein neuer Datensatz mit passender Amplitude aufgenommen. Letztere ergibt sich aus der Kraftkurve als Funktion des Abstands über dem Kupfer-Adatom und anschließendem Wendepunkttest. Der Test ergibt, dass die

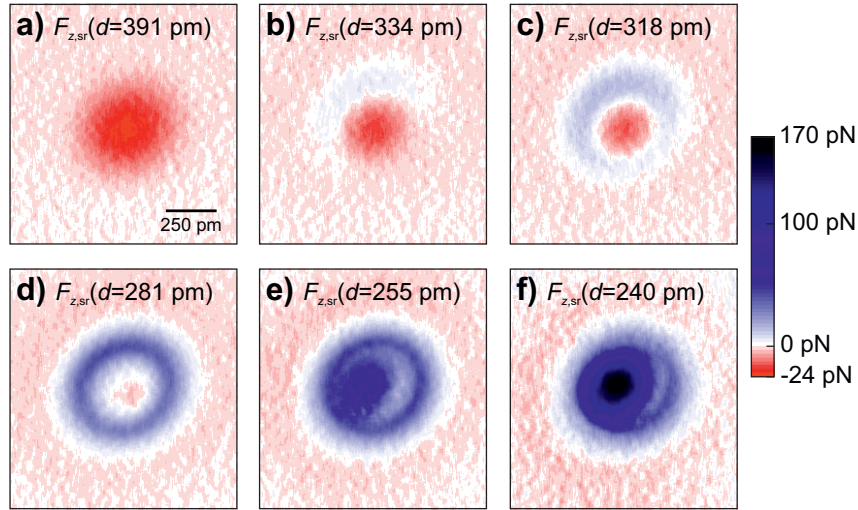


Abbildung 5.13: Kurereichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ über dem Kupfer-Adatom für sechs verschiedene, charakteristische Abstände d aus den experimentellen Daten. Der Abstand nimmt dabei von a) nach f) ab. Der Maßstab in a) und die Skala rechts gelten für alle Bilder. Messparameter $A = 30$ pm, $f_0 = 20,438$ kHz, $U_b = -0,5$ mV

Amplitude nicht im Bereich $A \in [43 \text{ pm}, 104 \text{ pm}]$ liegen sollte. Der neue dreidimensionale Datensatz ist daher mit $A = 30$ pm aufgenommen, sodass die Kraftentfaltung gültig ist.

In Abb. 5.13 sind die kurereichweitigen Vertikalkräfte $F_{z,sr}$ für sechs verschiedene, charakteristische Abstände d von fern a) nach nah f) dargestellt. Der Abstand d bezeichnet dabei wieder den vertikalen Kern-Kern-Abstand zwischen dem Kupfer-Adatom und dem Sauerstoffatom der CO-Spitze. Im Abstand von 391 pm herrscht maximale Attraktion mit -24 pN über dem Zentrum des Adatoms (s. Abb. 5.13a)). Verringert man den Abstand weiter, nimmt die Attraktion im Zentrum leicht ab, am „Rand“ des Adatoms viel stärker, sodass die Kraft dort für $d = 334$ pm, dargestellt in Abb. 5.13b), bereits wieder null wird. Wird die Spitze weitere 16 pm angenähert, bildet sich ein repulsiver Ring um das immer noch attraktive Zentrum (s. Abb. 5.13c)). Für $d = 281$ pm wird die Kraft im Zentrum null und über dem Ring beträgt sie 25 bis 40 pN (s. Abb. 5.13d)). Die Asymmetrie des Rings resultiert dabei maßgeblich aus der Verkipfung der Metallspitze hinter dem CO-Molekül an der Spitze. Reduziert man den Abstand noch weiter auf $d = 255$ pm, steigt die Repulsion über dem Ring nur leicht an, während sich sie im Zentrum stärker ausbildet, wie in Abb. 5.13e) zu sehen ist. Die Repulsion liegt anfangs noch innerhalb des Tori, weitere 15 pm angenähert (s. Abb. 5.13f)) beginnt sie ihn aber bereits teilweise zu überdecken. Im Abstand von 240 pm

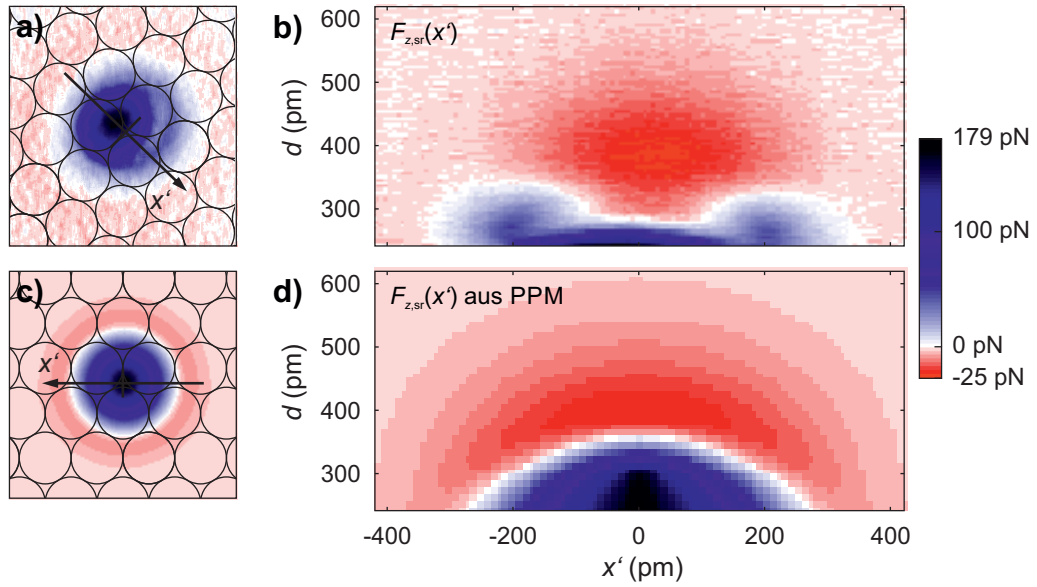


Abbildung 5.14: **a)** Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,\text{sr}}$ aus Abb. 5.13f) mit überlagertem Gitter und eingezeichneter Hochsymmetrierichtung x' . **b)** $F_{z,\text{sr}}$ in der (x', d) -Schnittebene aus den experimentellen Daten. **c)** Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,\text{sr}}$, berechnet mit dem *Probe Particle Model* für denselben Abstand wie in a). Hier ist ebenso das Kupfergitter überlagert und die zu a) äquivalente Richtung x' gekennzeichnet. **d)** $F_{z,\text{sr}}$ in der (x', d) -Schnittebene, berechnet mit dem *Probe Particle Model*. Die Position des Kupfer-Adatoms bei $x' = 0$ wie auch der Datenbereich von x' und d sind für c) und d) identisch. Die Skala rechts gilt für alle Bilder. Simulationsparameter siehe Tab. 5.1 auf S. 63, jedoch mit $k_{x,y} = 1 \text{ N/m}$ und $Q_{\text{PP}} = -0,01 e$

beträgt sie 170 pN.

Zum Vergleich mit dem *Probe Particle Model* wird, analog wie beim Silizium-Adatom, ein tomographisches Schnittbild durch die kurzreichweitige Vertikalkraft entlang der vertikalen Ebene (x', d) durch das Adatom erstellt. Die Richtung x' ist so gewählt, dass sie sowohl parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Gitters durch das Zentrum verläuft als auch durch das leicht vom Zentrum des Adatoms verschobene repulsive Maximum (s. Abb. 5.14a)). Abbildung 5.14c) zeigt das mit dem *Probe Particle Model* berechnete Kraftbild in selber Höhe wie in a) und eine äquivalente Richtung x' . Die freien Parameter des Modells, eine laterale Steifigkeit von $k_{x,y} = 1 \text{ N/m}$ und eine Ladung des Sondenatoms von $Q_{\text{PP}} = -0,01 e$, sind dabei so gewählt, dass der attraktive Teil der Kraft-Abstands-Kurven von Experiment und Modell deckungsgleich ist. Beide Kraftbilder weisen eine sehr gute Übereinstimmung in der lateralen Größe des Kupfer-Adatoms wie auch in der maximalen repulsiven Kraft auf. Die Asymmetrie in experimentellen Bild a) ist

dabei, wie bereits erwähnt, auf die Verkipfung der Spitze zurückzuführen. Rings um das Adatom sieht man im Modellbild in c) jedoch einen leicht attraktiven Ring, der im Experiment nicht sichtbar ist. Die tomographischen Schnittbilder der kurzreichweitigen Vertikalkraft aus dem Experiment sind in Abb. 5.14b) dargestellt, aus dem *Probe Particle Model*¹⁷ in Abb. 5.14d). Beide umfassen denselben Datenbereich von x' und d ; das Kupfer-Adatom befindet sich lateral bei $x' = 0$. Für den Bereich $d > 400$ pm, in dem nur attraktive Kräfte wirken, stimmen die Kräfte aus dem *Probe Particle Model* sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Dies sieht man auch im Kraft-Abstands-Spektrum in Abb. 5.15a). Nimmt der Abstand weiter ab, entwickeln sich die Kräfte im Spektrum wie auch im Schnittbild jedoch komplett unterschiedlich: Während im Modell bei ca. 400 pm das Kraftminimum im Zentrum erreicht ist und sich für kleinere Abstände ab $d < 350$ pm dort Repulsion ausbildet, bleibt die experimentell gemessene Kraft in einem lateralen Bereich $x' \in [-50 \text{ pm}, 50 \text{ pm}]$ um das Zentrum bis $d \simeq 280$ pm attraktiv. Erst für kleinere Abstände bildet sich dann eine starke Repulsion aus, die für den nächsten Abstand von 240 pm sowohl vom Wert wie auch der lateralen Größen her wieder der berechneten Kraft aus dem *Probe Particle Model* nahe kommt. Am „Rand“ des Adatoms bei $x \simeq \pm 200$ pm bildet sich im Experiment die Repulsion dagegen bereits bei einem größeren Abstand als im Modell aus und bildet dadurch zusammen mit der Attraktion im Zentrum den repulsiven Ring. Im *Probe Particle Model* steigt dagegen die Repulsion zum Zentrum hin monoton an, sodass kein repulsiver Ring entsteht. Auch eine Variation der beiden freien Parameter des Modells, der lateralen Steifigkeit $k_{x,y}$ und der Ladung des Sondenatoms Q_{PP} , führt nicht dazu, dass sich ein repulsiver Ring im Modell simulieren lässt, sondern nur zu einem früheren oder späteren Relaxieren des Sondenatoms beziehungsweise einem anderem Wert des Kraftminimums am weiterhin selben Ort (vgl. Abb. 5.11b) auf S. 82). Qualitativ liefert das *Probe Particle Model* hier eine nahezu identische Entwicklung der Vertikalkraft als Funktion des Abstands wie beim Silizium-Adatom (vgl. Abb. 5.14d) mit Abb. 5.10d) auf S. 80). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der experimentelle Kraftkontrast im Abstandsbereich von ca. 280 bis 400 pm nicht durch das *Probe Particle Model* mit seiner Kombination aus Elektrostatik, Lennard-Jones-Wechselwirkung und Relaxation des Sondenatoms reproduzieren und erklären lässt. Insbesondere bedeutet dies, dass der repulsive Ring kein Artefakt der Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze, sondern anderen Ursprungs sein muss (s. Abschnitt 5.3.4).

¹⁷ Analog zum Fall des Silizium-Adatoms ist die Schnittebene beim *Probe Particle Model* ein Pixel in y -Richtung oberhalb des Adatoms gewählt.

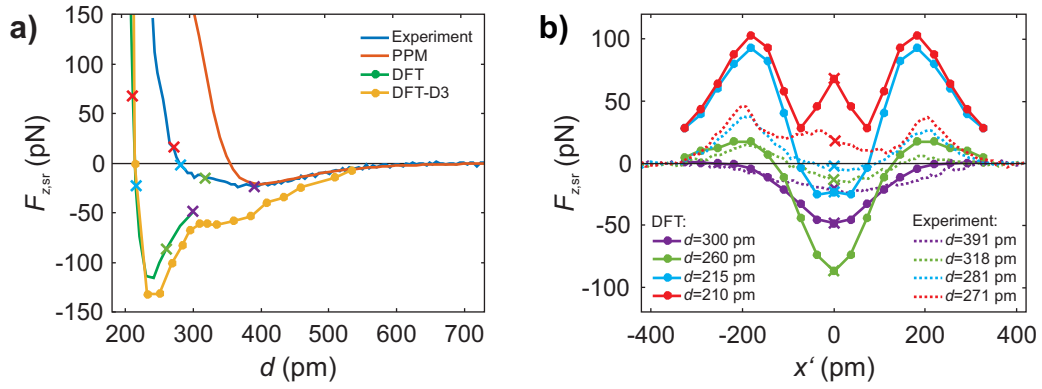


Abbildung 5.15: a) Kraft-Abstands-Spektren über dem Zentrum des Kupfer-Adatoms bei $x' = 0$. Für $d > 400$ pm erhält man eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Kurve mit der des *Probe Particle Models* (Parameter $k_{x,y} = 1$ N/m und $Q_{PP} = -0,01 e$), darunter wirkt zunächst eine zusätzliche Attraktion. Das DFT-D3-Spektrum weist zwei lokale Kraftminima auf. Die farbigen Kreuze markieren die verschiedenen, vertikalen Abstände d der in b) gezeigten Linienprofile der Vertikalkraft aus den DFT-Berechnungen und dem Experiment. Die Richtung x' ist identisch zu der in Abb. 5.14a). Qualitativ reproduzieren die DFT-Berechnungen den experimentell beobachteten Kontrast.

Abbildung 5.15a) zeigt die Spektren der Vertikalkräfte als Funktion des Abstands über dem Zentrum des Adatoms (am Ort $x' = 0$) aus den experimentellen Daten, dem *Probe Particle Model* sowie den DFT- und DFT-D3-Berechnungen. Die attraktiven Kräfte im Experiment, die gegenüber dem *Probe Particle Model* im Abstandsbereich von ca. 280 bis 400 pm herrschen, können nur durch eine zusätzliche Attraktion hervorgerufen werden, die das *Probe Particle Model* nicht enthält. Die DFT-D3-Kurve weist zwei lokale Minima auf. Das erste, in einem Abstand von 334 pm, entsteht durch die Dispersionskorrektur, die letztlich die Van-der-Waals-Wechselwirkung in die Dichtefunktionaltheorie einbettet. Der Ort dieses Minimums ist – wie bei den Berechnungen zum Silizium-Adatom – zum einen durch die Wahl des Funktional zur Dispersionskorrektur bestimmt [119], zum anderen wird er durch das zweite, viel tiefere Kraftminimum bei 232 pm nach links verschoben. Dieses zweite Kraftminimum kommt durch die chemische Wechselwirkung des CO-Moleküls mit dem Kupfer-Adatom zustande, deren Ursache in Abschnitt 5.3.4 eingehend diskutiert wird. Das Berechnen hochauflöster, zweidimensionaler Kraftbilder für verschiedene, konstante Abstände, wie sie im Experiment bestimmt wurden, ist mit DFT(-D3) nicht in einem tragbaren Zeitraum möglich. Deswegen wurden Linienprofile der Vertikalkraft entlang der Richtung x' wie im Experiment (vgl. Abb. 5.14a)), für einige Abstände mit DFT berechnet. Sie sind in Abb. 5.15b) dargestellt. Die Beschränkung auf DFT statt DFT-D3 beruht dar-

auf, dass die Van-der-Waals-Wechselwirkung in DFT-D3-Berechnungen für kleine Abstände vernachlässigbar ist und sich daher qualitativ kein Unterschied zwischen DFT und DFT-D3 ergibt (vgl. Abb. 5.15a)). Die jeweiligen Abstände der Linienprofile aus dem Experiment einerseits und den Berechnungen andererseits sind als Referenz in Abb. 5.15a) durch Kreuze markiert. Ihre Farben entsprechen den Farben der Linienprofile in Abb. 5.15b). Die experimentellen Linienprofile sind dabei so ausgewählt, dass sie qualitativ den DFT-Kurven entsprechen. Im größten berechneten Abstand der DFT-Linienprofile von $d = 300$ pm erscheint das Kupfer-Adatom als attraktive Senke mit dem Kraftminimum im Zentrum genauso wie im Experiment für alle Abstände $d \geq 391$ pm oberhalb seines Kraftminimums. Im Abstand von 260 pm bilden sich im DFT-Linienprofil zwei repulsive Erhebungen um das Zentrum aus, dessen Vertikalkraft noch attraktiver wird. Auch im Experiment entwickelt sich für Abstände unterhalb des Kraftminimums anschließend eine Repulsion links und rechts des Zentrums (hier für $d = 318$ pm gezeigt), die attraktive Kraft dort nimmt jedoch, anders als in den DFT-Berechnungen, ab. Die Kräfte, die den repulsiven Ring bilden, steigen für kleinere werdende Abstände sowohl im DFT-Linienprofil wie auch im experimentellen weiter an. Auch die Attraktion im Zentrum nimmt bei beiden ab. Für den kleinsten berechneten Abstand der DFT-Linienprofile von $d = 210$ pm erhält man wie auch im Experiment (hier für $d = 271$ pm gezeigt) Repulsion statt Attraktion in Zentrum, die die Repulsion des Rings aber nicht übersteigt.

Die DFT-Berechnungen reproduzieren damit qualitativ die experimentell beobachtete Ausbildung des repulsiven Rings und die Repulsion über dem Zentrum für sehr kleine Abstände. Da das CO-Molekül in den DFT-Berechnungen festgehalten wird und nicht relaxieren kann, ist dies ein weiterer Beleg dafür, dass der im Experiment gemessene repulsive Ring nicht durch das Verbiegen des CO-Moleküls an der Spitze im Kraftfeld des Adatoms entsteht. Quantitativ stimmt der Durchmesser des repulsiven Rings von ca. 400 pm aus den DFT-Berechnungen sehr gut mit dem Experiment überein (s. Abb. 5.15b)). Aus den DFT-Berechnungen ergeben sich jedoch viel größere attraktive und repulsive Kräfte als experimentell beobachtet, sowohl im Kraft-Abstands-Spektrum über dem Zentrum des Adatoms als auch in den Linienprofilen. Diese Tatsache wie auch der vertikale Versatz der Kraft-Abstands-Kurven beider Methoden lässt sich womöglich dadurch erklären, dass in den DFT-Berechnungen lediglich ein isoliertes CO-Molekül als Spitze simuliert wurde, in Experiment das CO-Molekül aber an eine metallische Spitze gebunden ist. Würde man diesen metallischen Spitzenhintergrund in den Berech-

nungen berücksichtigen, würde sich zum einen die benötigte Rechenzeit um einige, kaum akzeptable Größenordnungen verlängern [32]. Zum anderen wurde bereits gezeigt, dass die genaue atomare Struktur der Metallspitze einen entscheidenden Einfluss auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Metallspitze und der Probe hat [20]. Aus den experimentellen Daten ist es aber nicht möglich, den atomaren Aufbau der Metallspitze hinter dem CO-Molekül zu bestimmen und in die DFT-Berechnungen einfließen zu lassen. Stattdessen müssten verschiedene Spitzenmodelle getestet werden, um eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment zu erhalten. Dies würde aber den begrenzten Zeitrahmen sprengen, sodass auf eine Modellierung der kompletten Spitze mit DFT verzichtet wird. Die vorliegenden DFT-Berechnungen ermöglichen es aber, die physikalische Ursache der Kontrastentwicklung herauszufinden. Diese wird in Abschnitt 5.3.4 im Detail diskutiert.

5.3.3 Eisen-Adatom

In Abb. 5.16a) ist das STM-Topographiebild eines Eisen-Adatoms dargestellt, das wie in den anderen Fällen auch mit einer CO-Spitze und aktiver Abstandsregelung auf konstanten Tunnelstrom ($\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$, $U_b = -10 \text{ mV}$ und $A = 50 \text{ pm}$) aufgenommen wurde. Das Adatom erscheint darin, analog zu den beiden anderen Adatomen, als gaußförmige Erhebung, jedoch mit einer Höhe von ca. 147 pm und damit circa 20 pm höher als ein Silizium- und knapp 60 pm höher als ein Kupfer-Adatom. Um den Adsorptionsplatz des Eisen-Adatoms experimentell zu bestimmen, muss das Gitter der Kupferoberflächenatome sichtbar sein. Dies erhält man analog zu den beiden anderen Adatomen anhand eines Frequenzverschiebungsbildes bei einem höheren Tunnelstromsollwert. Die CO-Spitze, die später zur Messung des dreidimensionalen Kraftfelds verwendet wird, manipuliert jedoch das Eisen-Adatom lateral bereits bei einem Tunnelstromsollwert, bei dem das Oberflächen-gitter noch nicht aufgelöst werden kann. Infolgedessen wird (nur) für die Adsorptionsplatzbestimmung ein zusätzlicher Datensatz mit einer anderen CO-Spitze und einem anderen Eisen-Adatom herangezogen, bei dem die Auflösung des Gitters möglich ist. Der Vergleich der Datensätze zeigt, dass beim zusätzlichen Datensatz derselbe Kontrast über dem Adatom in der Frequenzverschiebung bereits für einen geringeren Tunnelstromsollwert erreicht wird und dabei das Kupfergitter zusammen mit dem Eisen-Adatom in einem Bild aufgelöst werden kann, ohne das Adatom lateral zu manipulieren. Die Klärung des physikalischen Hinter-

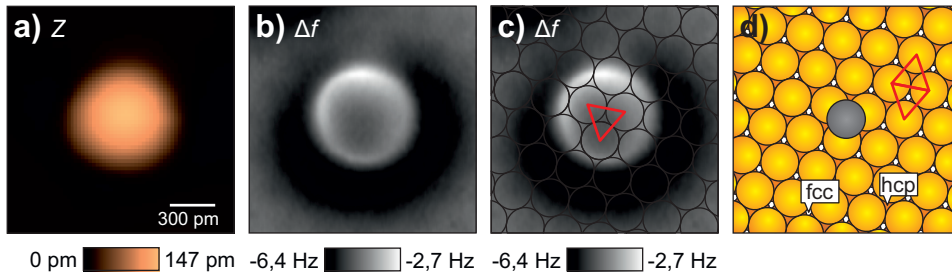


Abbildung 5.16: a) STM-Topographiebild eines Eisen-Adatoms bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom $\langle I_t \rangle_{\text{soll}} = 100 \text{ pA}$ mit $U_b = -10 \text{ mV}$ und $A = 50 \text{ pm}$. Das Adatom ist in diesem Kanal ca. 147 pm hoch. b) Im Frequenzverschiebungskanal bei einem höheren Tunnelstromsollwert von $1,5 \text{ nA}$ erscheint es als runde Scheibe mit hellem Rand und dunklem Zentrum; auch das Kupfergitter zeichnet sich ab. Der sichelförmige Schatten entsteht durch den Metallspitzenhintergrund. c) Überlagert man das Kupfergitter über das Bild in b), ergibt sich ein Muldenadsorptionsplatz. Anhand der Orientierung des roten Dreiecks um den Muldenplatz, folgt die in d) skizzierte Adsorption in einer fcc-Mulde. Der Maßstab, angegeben in a), ist für alle Bilder identisch; Adatom und CO-Spitze sind für a) und b)/c) jedoch verschieden (siehe Fließtext). Das Bild in a) ist mit einem 7 pm breiten Gaußfilter gefiltert, die Bilder b) und c) mit einem 4 pm breiten.

grunds dieser Unterschiede zwischen CO-Spitzen ist gerade Gegenstand aktueller Untersuchungen, die aber nicht Teil dieser Arbeit sind. Für die Adsorptionsplatzbestimmung wird hier der zusätzliche Datensatz verwendet, dessen Frequenzverschiebungsbild bei Regelung auf konstanten Tunnelstrom in Abb. 5.16b) dargestellt ist. Das Eisen-Adatom erscheint darin als runde Scheibe mit hellem Rand und dunklem Zentrum. Dabei muss berücksichtigt werden, dass das Bild nicht in konstanter Höhe aufgenommen ist und dadurch Artefakte im Kontrast entstehen können. Der asymmetrische, sichelförmige Schatten entsteht durch den verkippten Metallhintergrund der CO-Spitze. Das Kupfergitter zeichnet sich sehr schwach ab; für noch höhere Tunnelstromsollwerte und damit kleinere Abstände wird das Adatom auch in diesem zusätzlichen Datensatz lateral manipuliert. Abbildung 5.16c) zeigt das Frequenzverschiebungsbild aus b) mit dem überlagerten Kupfergitter. Das Adatom befindet sich in einem Muldenplatz. Anhand der Orientierung des Dreiecks, das die direkten Nachbaratome um diesen Muldenplatz bilden, und anhand der bekannten Gitterorientierung (analog zum Silizium-Adatom) ergibt sich für das Eisen-Adatom eine fcc-Mulde als Adsorptionsplatz (vgl. Abb. 5.16d)). Auch weitere experimentelle Datensätze, Untersuchungen anderer Forschergruppen [76, 129] und die DFT-Berechnungen [32] bestätigen dies, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Eisen-Adatom im ursprünglichen, dreidimensionalen Datensatz auch in einem fcc-Muldenplatz adsorbiert ist.

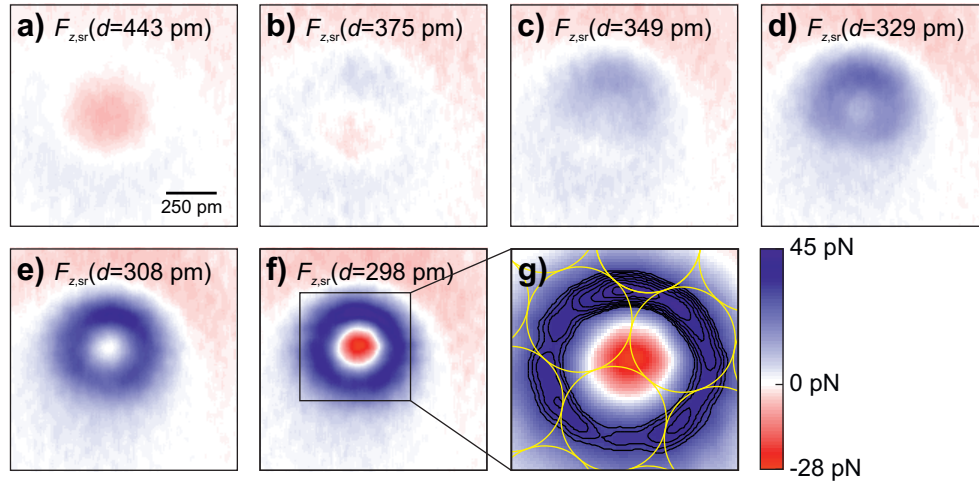


Abbildung 5.17: Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ über dem Eisen-Adatom aus den experimentellen Daten. Die Bilder **a) bis f)** zeigen die Kraft für sechs verschiedene, charakteristische Abstände d , die von a) nach f) sukzessive abnehmen. In Bild **g)** ist der Ausschnitt aus Bild f) vergrößert, gefiltert und mit Konturlinien in einem Abstand von 2 pN sowie dem überlagerten Oberflächengitter dargestellt. Der Maßstab in a) und die Skala rechts unten gelten für alle Bilder. Messparameter $A = 50$ pm, $f_0 = 26,448$ kHz, $U_b = -10$ mV

Das Kraftfeld über dem Eisen-Adatom wird, wie bei den anderen Adatomen, aus einem dreidimensionalen Satz an Frequenzverschiebungsbildern in konstanter Höhe für verschiedene Abstände gewonnen. Der Wendepunkttest der Kraft-Abstands-Kurve über dem Zentrum des Eisen-Adatoms liefert das Ergebnis, dass die Kraftentfaltung für eine Amplitude in den Bereichen [18 pm, 27 pm] sowie [52 pm, 91 pm] ungültig wäre. Da der Datensatz mit einer Amplitude von 50 pm außerhalb dieser Bereiche aufgenommen wurde, ist die Kraftentfaltung korrekt.

Abbildung 5.17 zeigt die experimentell bestimmten, kurzreichweitigen Vertikalkräfte $F_{z,sr}$ für sechs verschiedene, charakteristische Abstände d von fern a) nach nah f). Im Abstand von 443 pm wirkt eine maximale Attraktion von -7 pN über dem Zentrum des Adatoms (s. Abb. 5.17a)). Der leicht attraktive Bereich oberhalb des Zentrums sowie die leicht repulsive Sichel unterhalb des Zentrums lassen sich durch eine langreichweitige, elektrostatische Wechselwirkung des partial positiv geladenen Adatoms mit einem Dipol an einer Seite der asymmetrischen Spitze erklären. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass der Kontrast zwischen diesen beiden Bereichen auch für kleinere Abstände bestehen bleibt und dessen Kraftwerte nur minimal zunehmen. Verringert man den Abstand auf $d = 375$ pm, nimmt die Attraktion im Zentrum wieder ab und am oberen Rand des Adatoms bildet sich Repulsion aus (s. Abb. 5.17b)). Dass sich diese nicht sym-

metrisch um das Zentrum entwickelt, ist maßgeblich der Verkipfung der Spitze geschuldet. Für $d = 349$ pm, dargestellt in Abb. 5.17c), hat sich die Repulsion bereits lateral so weit ausgedehnt, dass sie nun auch über dem Zentrum herrscht. Wird der Abstand auf $d = 329$ pm reduziert (s. Abb. 5.17d)), hat sich bereits ein geschlossener, repulsiver Ring um das Zentrum gebildet. Wie beim Kupfer-Adatom ist das Zentrum weniger repulsiv als der Ring selbst. Bringt man die Spitze weitere 21 pm an das Eisen-Adatom heran, formiert sich ein im Durchmesser circa 150 pm großer Bereich im Zentrum, in dem die Kraft auf die Spitze bereits nahezu null ist (s. Abb. 5.17e)). Die Repulsion am Rand steigt dagegen weiter an, sodass in diesem Abstand der repulsive Torus deutlich sichtbar wird. Im kleinsten Abstand von 298 pm (s. Abb. 5.17f)), also lediglich 10 pm näher, wirkt im Zentrum eine attraktive Kraft von -28 pN, während die Repulsion auf dem Ring weiter gestiegen ist und dort bis zu 45 pN beträgt. Bereits in diesem Bild ist eine innere Struktur auf dem repulsiven Ring zu erkennen. Nach dem Filtern dieses Kraftbildes mit einem glättenden Spline-Fit in MATLAB [96, 102], der das Rauschen reduziert, und nach der Überlagerung mit Konturlinien, die einen Abstand von 2 pN aufweisen, sowie mit dem Oberflächengitter, erkennt man in der Vergrößerung in Abb. 5.17g) drei Erhebungen auf dem repulsiven Ring mit einer Dreifach-Symmetrie. Die lokalen Kraftmaxima liegen dabei in Richtung der direkt benachbarten hcp-Muldenplätze, die lokalen Minima in Richtung der nächsten fcc-Muldenplätze (vgl. Abb. 5.16d)). Aufgrund der Asymmetrie der Spitze beträgt der Hub zwischen den Minima und dem oberen Maximum bis zu 14 pN, zwischen den Minima und den unteren Maxima maximal 6 pN. Beim Kupfer-Adatom auf Cu(111) in Abschnitt 5.3.2 wurde experimentell keine Modulation des Kontrasts auf dem repulsiven Ring beobachtet.

Die Kontrastentwicklung wird auch im tomografischen Schnittbild deutlich, das wie beim Silizium- und Kupfer-Adatom durch einen vertikalen Schnitt entlang der (x', d) -Ebene durch das dreidimensionale Kraftfeld über dem Adatom erzeugt wird. Die Richtung x' ist dabei so gewählt, dass sie parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Gitters der Kupferoberfläche verläuft und durch das Zentrum des Eisen-Adatoms führt (s. Abb. 5.18a)). Abbildung 5.18b) zeigt die kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z, \text{sr}}$ in der (x', d) -Schnittebene; das Eisen-Adatom befindet sich darin lateral bei $x' = 0$. Nähert sich die Spitze, bei $d = 650$ pm startend, an das Adatom an, wirken zuerst attraktive Kräfte. Im Abstand von circa 375 pm wechseln diese über die gesamte x' -Achse anschließend das Vorzeichen und werden repulsiv. Beim Kupfer-Adatom bilden sich die repulsiven Kräfte dagegen nur

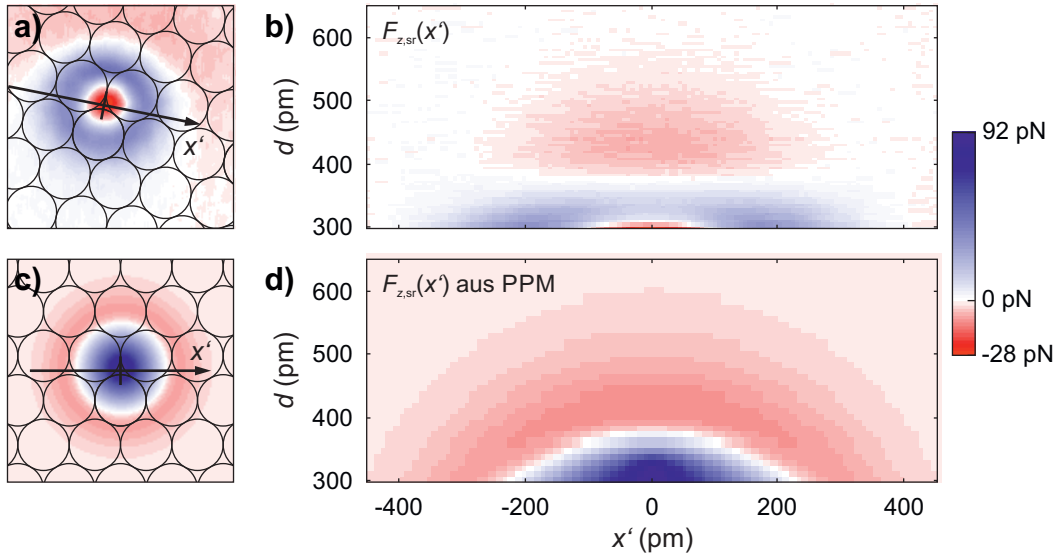


Abbildung 5.18: a) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ aus Abb. 5.17f) mit überlagertem Gitter und Richtung x' , die parallel zu einer Hochsymmetrierichtung des Gitters verläuft. b) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ in der (x', d) -Schnittebene aus den experimentellen Daten. Das Eisen-Adatom befindet sich bei $x' = 0$. c) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$, berechnet mit dem *Probe Particle Model* für denselben Abstand wie in a). Hier ist ebenso das Kupfergitter überlagert und eine zu a) äquivalente Richtung x' eingezeichnet. d) Kurzreichweitige Vertikalkraft $F_{z,sr}$ in der (x', d) -Schnittebene, berechnet mit dem *Probe Particle Model*. Die Position des Adatoms wie auch der Datenbereich von x' und d sind für c) und d) identisch. Die Skala rechts gilt für alle Bilder. Simulationsparameter siehe Tab. 5.1 auf S. 63, jedoch mit $k_{x,y} = 0,5 \text{ N/m}$ und $Q_{PP} = 0$

am „Rand“ aus und über dem Zentrum herrscht weiterhin Attraktion, sodass sich ein repulsiver Ring formiert (s. Abb. 5.14b) auf S. 87), während dies beim Eisen-Adatom noch nicht der Fall ist und dort überall Repulsion herrscht. Erst für kleinere Abstände unter etwa 320 pm, in denen die Repulsion über dem Zentrum des Eisen-Adatoms innerhalb von nur 20 pm Abstandsänderung einer starken Attraktion weicht, bildet sich ein repulsiver Torus um das attraktive Zentrum aus. Die maximale Repulsion auf dem Ring ergibt einen Torus mit einem Radius von circa 190 pm, der etwa 10 pm kleiner als der Torus des Kupfer-Adatoms ist. Anders als im Fall des Kupfer-Adatoms, bei dem ein Torus nur im Abstandsbereich von etwa 350 pm bis ca. 280 pm auftritt und für kleinere Abstände das Adatom als repulsive Erhebung erscheint (vgl. Abb. 5.14b)), behält das Eisen-Adatom seine Torusform bis zum kleinstmöglichen, experimentell zugänglichen Abstand von $d = 298 \text{ pm}$ bei. Für kleinere Abstände wird das Eisen-Adatom lateral manipuliert.

Die Ergebnisse aus dem *Probe Particle Model* mit den Parametern $k_{x,y} = 0,5 \text{ N/m}$ und $Q_{\text{PP}} = 0$ sind zum Vergleich mit den experimentellen Daten in Abb. 5.18c) und d) dargestellt (die Diskussion, wieso diese Parameter für das Modell gewählt werden, folgt anschließend). Abbildung 5.18c) zeigt die kurzreichweitige Vertikalkraft, die für denselben Abstand wie in Bild a) berechnet ist. Das *Probe Particle Model* liefert in diesem Abstand keinen repulsiven Torus mit attraktivem Zentrum, sondern das Eisen-Adatom erscheint als rein repulsive Erhebung mit einem sie umgebenden, leicht attraktiven Ring. Das tomographische Schnittbild aus dem *Probe Particle Model*, das in eine zum Experiment in Bild a) äquivalente Richtung x' gewählt ist (s. Abb. 5.18c)), ist in Abb. 5.18d) dargestellt. Der Datenbereich¹⁸ ist dabei identisch zum Schnittbild aus dem Experiment in Bild b) gewählt. Auch hier zeigt sich eine deutlich vom Experiment abweichende Kontrastentwicklung: Beinahe konzentrisch um das Zentrum des Adatoms wirken bei großen Abständen zuerst attraktive Kräfte, die dann für geringere Abstände repulsiv werden und weiter ansteigen. Ein erneuter Wechsel des Vorzeichens der Kraft oder ein repulsiver Ring tritt in den Ergebnissen des *Probe Particle Model* nicht auf. Beim Vergleich der Schnittbilder fällt zudem auf, dass die attraktiven Kräfte für $d \gtrsim 375 \text{ pm}$ im Experiment in lateraler Richtung deutlich konzentrierter sind als beim Modell, was durch eine höhere Steifigkeit der CO-Spitze im Experiment gegenüber der im Modell verursacht sein könnte. Im Gegensatz dazu ist der repulsive Bereiche um das Adatom im kleinsten Abstand im Experiment fast doppelt so groß wie beim *Probe Particle Model*. Die freien Parameter des Modells, die laterale Steifigkeit $k_{x,y}$ und die Ladung des Sondenatoms Q_{PP} , sind so gewählt, dass sein Kraft-Abstands-Spektrum über dem Zentrum des Eisen-Adatoms bei $x' = 0$ (s. Abb. 5.19a)) die größtmögliche Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum am selben Ort liefert. Beide Kurven haben ihren Kraftnulldurchgang bei circa $d = 375 \text{ pm}$. Für größere Abstände weisen beide Kurve ein sehr ähnliches Verhalten auf. Da das experimentell gemessene Minimum jedoch höher als das aus dem Modell liegt, ist die experimentelle Kurve insgesamt weniger attraktiv. Eine positive Ladung des Sondenatoms von nur $0,01 e$ würde zu einer elektrostatischen Abstoßung führen, die das Kraftminimum am jetzigen Ort übersteigt und letzteres um knapp 180 pm nach rechts schieben würde. Eine kleinere Steifigkeit als die gewählte würde lediglich zu einem früheren Wegknicken der Repulsion, jedoch zu keiner wiederkehrenden Attraktion für kleine Abstände führen (vgl. Abb. 5.11b) auf S. 82). Insgesamt ist es mit dem Modell nicht möglich, den experimentell beob-

¹⁸ Analog zu den Schnittbildern beim Silizium- und Kupfer-Adatom ist die Schnittebene beim *Probe Particle Model* ein Pixel in y -Richtung oberhalb des Adatoms gewählt.

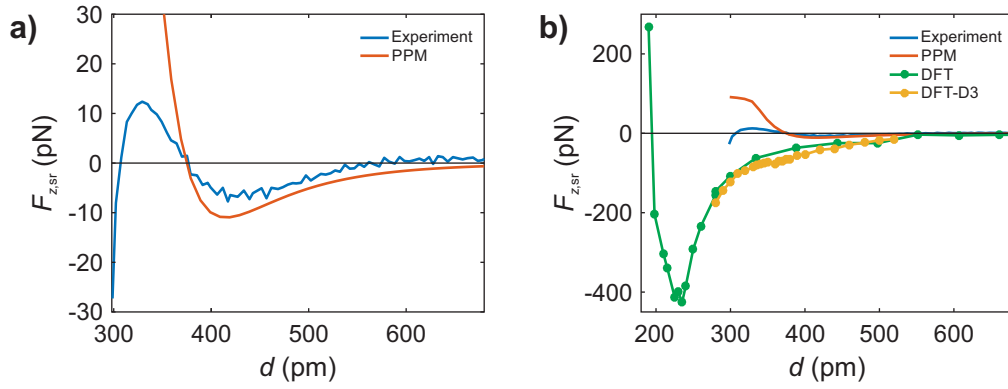


Abbildung 5.19: Kraft-Abstands-Spektren über dem Zentrum des Eisen-Adatoms bei $x' = 0$. **a)** Die Kurve aus dem Experiment verhält sich im Vergleich mit der Kurve aus dem *Probe Particle Model* (Parameter $k_{x,y} = 0,5$ N/m und $Q_{\text{PP}} = 0$) rechts des gemeinsamen Kraftnulldurchgangs sehr ähnlich, das experimentelle Kraftminimum liegt jedoch höher. **b)** Die DFT- und DFT-D3-Kurven zeigen eine viel stärkere Attraktion als die beiden anderen Kurven mit einem globalen Kraftminimum außerhalb des experimentell zugänglichen Abstandsereichs. Die DFT-D3-Kurve weist ein weiteres, lokales Minimum bei $d = 360$ pm auf.

achteten Kraftkontrast über dem Eisen-Adatom zu reproduzieren und zu erklären. Dies bedeutet unmittelbar, dass die Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze den Kontrast nicht verursacht, sondern dieser eine andere physikalische Ursache haben muss.

Abbildung 5.19b) zeigt zusätzlich zu den Kraft-Abstands-Spektren aus den experimentellen Daten und aus dem *Probe Particle Model* die Kraftkurven über dem Zentrum des Eisen-Adatoms, die sich aus den DFT- und DFT-D3-Berechnungen ergeben. Die DFT-Kurve weist ein Kraftminimum von -426 pN im Abstand $d = 235$ pm auf, weit außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs. An der DFT-D3-Kraftkurve wird deutlich, wie die zusätzlich berücksichtigte Van-der-Waals-Wechselwirkung die DFT-Ergebnisse modifiziert: Die DFT-D3-Kurve zeigt ein zweites, schwach ausgeprägtes, lokales Minimum in Höhe von -78 pN im Abstand $d = 360$ pm, in dem die DFT-Kurve lediglich monoton fällt. Im Vergleich mit dem im Experiment beobachteten sowie mit dem *Probe Particle Model* berechneten, lokalen Kraftminimum bei circa $d = 420$ pm liefern die DFT-D3-Berechnungen eine nahezu um eine Größenordnung höhere Kraft bei einem etwa 60 pm kleinerem Abstand zwischen Spitze und Adatom. Analog zum Fall des Kupfer-Adatoms lässt sich diese Diskrepanz einerseits durch die Wahl des Funktional in DFT-D3 und andererseits durch die in den Rechnungen nicht berücksichtigte Metallspitze hinter dem CO-Molekül erklären. Dass die DFT(-D3)-Berechnun-

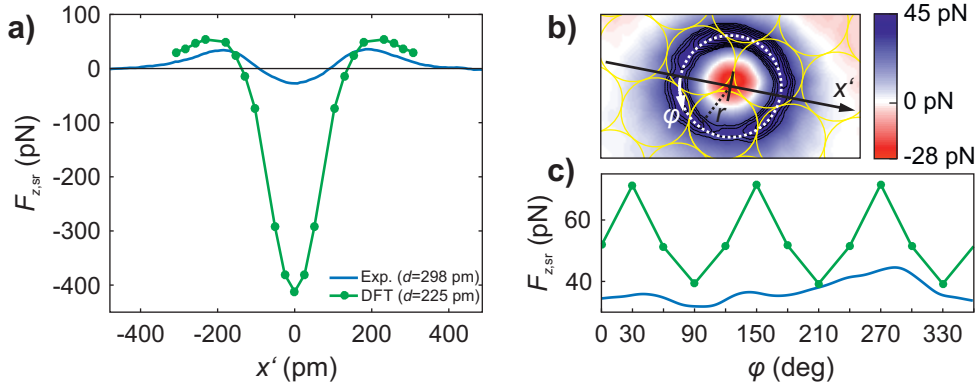


Abbildung 5.20: a) Linienprofile der kurzreichweitigen Vertikalkraft entlang der Richtung x' über dem Eisen-Adatom aus den DFT-Berechnungen für den Abstand $d = 225$ pm und aus dem Experiment für den nächsten Abstand $d = 298$ pm zwischen Spitze und Probe. Die Richtung x' ist identisch zu der in Abb. 5.18 gewählt und nochmals in Bild b) dargestellt. c) Radialprofile der Vertikalkraft über dem Torus (gewählter Radius $r = 188$ pm) um das Zentrum des Eisen-Adatoms. Der Radius r und die Definition des Winkels φ sind in Bild b) ersichtlich. Die Legende in Bild a) gilt auch für Bild c). Insgesamt wird der experimentell beobachtete Kontrast qualitativ durch die DFT-Berechnungen reproduziert.

gen trotzdem den experimentell beobachteten Kontrast qualitativ reproduzieren können, ist anhand von Abb. 5.20 ersichtlich. Abbildung 5.20a) zeigt zum Vergleich das Linienprofil der kurzreichweitigen Vertikalkraft entlang der Richtung x' über dem Eisen-Adatom, das mit DFT für den Abstand $d = 225$ pm (im Bereich des globalen Kraftminimums) berechnet wurde, sowie das Linienprofil aus den experimentellen Daten für den kleinsten, experimentell zugänglichen Abstand $d = 298$ pm zwischen Spitze und Probe. Die Richtung x' ist identisch zur Richtung der tomographischen Schnittbilder in Abb. 5.18 und erneut in Abb. 5.20b) aufgezeigt. Das Linienprofil aus den DFT-Berechnungen liefert, wie die experimentelle Kurve auch, jeweils einen repulsiven Bereich links und rechts um das attraktive Zentrum des Eisen-Adatoms (bei $x' = 0$). Der Abstand der maximalen Repulsion vom Nullpunkt liegt in den DFT-Berechnungen im Bereich¹⁹ von 180 pm bis 231 pm, während sich der experimentell bestimmte Wert auf ca. 190 pm innerhalb dieses Bereichs bezieht. Es sei hier erneut angemerkt, dass in den DFT-Berechnungen das CO-Molekül (die Spitze) steif gehalten wird und nicht relaxieren kann. Das Auftreten eines repulsiven Rings ist folglich kein Artefakt der Relaxation des CO-Moleküls; zudem hätte dies bereits das *Probe Particle Model* ergeben müssen. Insgesamt zeigen beide Kurven damit eine qualitativ sehr gute Übereinstimmung;

¹⁹ Aufgrund der begrenzten Zahl an Datenpunkten kann nur ein Wertebereich angegeben werden.

die quantitativen Kraftwerte lassen aufgrund der unterschiedlichen Abstände²⁰ nicht vergleichen. Auch die im Experiment im kleinsten Spitzen-Proben-Abstand beobachtete, dreizählige Modulation des repulsiven Rings kann mit den DFT-Berechnungen qualitativ reproduziert werden: In Abb. 5.20c) sind die Radialprofile der Vertikalkraft entlang des repulsiven Tori, jeweils wieder aus den DFT-Berechnungen für $d = 225$ pm und den experimentellen Daten für $d = 289$ pm, dargestellt. In beiden Fällen ist dafür ein Radius r von 188 pm um das Zentrum des Eisen-Adatoms gewählt und die Kraft als Funktion des Winkels φ geplottet (Radius und Winkeldefinition s. Abb. 5.20b)). Die DFT-Kurve zeigt eine perfekte 120-Grad-Symmetrie mit drei Maxima bei $\varphi \in \{30^\circ, 150^\circ, 270^\circ\}$ und drei Minima um 60 Grad verschoben bei $\varphi \in \{90^\circ, 210^\circ, 330^\circ\}$. Das experimentelle Radialprofil weist ebenso drei lokale Maxima auf. Diese liegen jedoch aufgrund der verkippten CO-Spitze im Experiment nicht exakt bei den Winkeln, die die Berechnungen ergeben, sondern leicht verschoben bei $\varphi \in \{40^\circ, 144^\circ, 283^\circ\}$. Des Weiteren führt die Spitzenverkipfung dazu, dass die Maxima unterschiedliche Kraftwerte aufweisen und dass die Minima bei 210° und 330° durch das absolute, experimentelle Maximum bei $\varphi \simeq 283^\circ$ nicht deutlich ausgeprägt sind; lediglich das Minimum bei $\varphi \simeq 90^\circ$ ist klar erkennbar.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich der experimentell gemessene Kraftkontrast beim Eisen-Adatom, ähnlich wie im Fall des Kupfer-Adatoms, im betrachteten Abstandsbereich nicht vollständig durch das *Probe Particle Model* reproduzieren lässt. Stattdessen muss eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe neben der Elektrostatik, der Lennard-Jones-Wechselwirkung und der Relaxation der CO-Spitze, die allesamt vom *Probe Particle Model* berücksichtigt werden, mit in Betracht gezogen werden, um den Kontrast erklären zu können. Diese zusätzliche Wechselwirkung ist in den DFT(-D3)-Berechnungen enthalten und hat, wie im gesamten Abschnitt gezeigt, den Kontrast im Experiment zumindest qualitativ reproduzieren können. Um welche zusätzliche Wechselwirkung es sich dabei handelt, wird im folgenden Abschnitt erörtert.

5.3.4 Hybridisierung zwischen CO-Spitze und Adatom

Die Kraft zwischen der CO-Spitze und dem jeweiligen Adatom ergibt sich aus der Summe aller Wechselwirkungen. Im Fall des Silizium-Adatoms lässt sich die ge-

²⁰ Es wurden keine weiteren Linienprofile für andere Abstände mit DFT berechnet.

messene Kraft als Funktion des Abstands vollständig durch das Wechselspiel aus attraktiver Van-der-Waals-Kraft und repulsiver Paulirepulsion beschreiben²¹: Die langreichweitige Van-der-Waals-Kraft herrscht für große Abstände zwischen Spitze und Adatom vor, während für sehr kleine Abstände die Paulirepulsion dominiert, sodass sich in Summe beider Wechselwirkungen insgesamt ein Kraftminimum ausbildet und die Kraft für noch kleinere Abstände repulsiv wird. Für das Kupfer- und Eisen-Adatom offenbaren die DFT-Berechnungen von Svitlana Polesya und Dr. Sergiy Mankovsky dagegen, dass eine zusätzliche attraktive Kraft zwischen dem jeweiligen Adatom und der CO-Spitze in einem bestimmten Abstandsbereich wirkt und ein zweites Kraftminimum entsteht. Diese zusätzliche Kraft ergibt sich durch das Ausbilden hybridisierter Zustände in der Spitze und im Adatom, die in den DFT-Berechnungen aufgelöst werden können und im Folgenden kurz vorgestellt werden.

Abbildung 5.21a) bis d) zeigt die mit Dichtefunktionaltheorie berechnete Zustandsdichte, projiziert in die einzelnen Atomorbitale des Sauerstoffatoms des CO-Moleküls, für drei verschiedene Fälle: erstens für einen Kern-Kern-Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kupfer-Adatom von $d = 500$ pm (schwarze Kurven), zweitens für den Abstand $d = 220$ pm (blaue Kurven), beides mit der Spitze genau über dem Zentrum des Kupfer-Adatoms ($r \equiv 0$), sowie drittens im selben Abstand ($d = 220$ pm) mit der Spitze über dem repulsiven Ring ($r = 200$ pm, rote Kurven). Für $d = 500$ pm gibt es noch keine Wechselwirkung mit dem Adatom, sodass das CO-Molekül (und auch das Adatom) als ungestört betrachtet werden kann; für den Abstand $d = 220$ pm ist das Kraftminimum über dem Zentrum bereits überschritten und das Adatom zeigt zwei repulsive Erhebungen (nämlich den Ring bei $r \simeq \pm 200$ pm) um sein immer noch attraktives Zentrum (vgl. Abb. 5.15). Im Folgenden werden zuerst die ersten beide Fälle behandelt; der dritte, in dem sich die Spitze über dem Ring befindet, folgt anschließend.

Wie die DFT-Berechnungen [32] zeigen, verschieben sich die bindenden 4σ -Zustände des Sauerstoffatoms (s. markierte Peaks in den Zustandsdichten des s - und p_z -Orbitals in Abb. 5.21a) und d)) hin zu niedrigeren Energien, wenn der Abstand von 500 pm auf 220 pm reduziert wird. Diese Verschiebung wird hauptsächlich durch eine Hybridisierung der s - und p_z -förmigen Zustände des Sauerstoffatoms mit den s -, p_z - und d_{z^2} -Zuständen des Kupfer-Adatoms verursacht. Zu sehen ist diese Hybridisierung auch in den auf diese drei Orbitale des Adatoms projizierten

²¹ Die Simulationen mit dem *Probe Particle Model* haben gezeigt, dass Elektrostatik hier vernachlässigt werden kann.

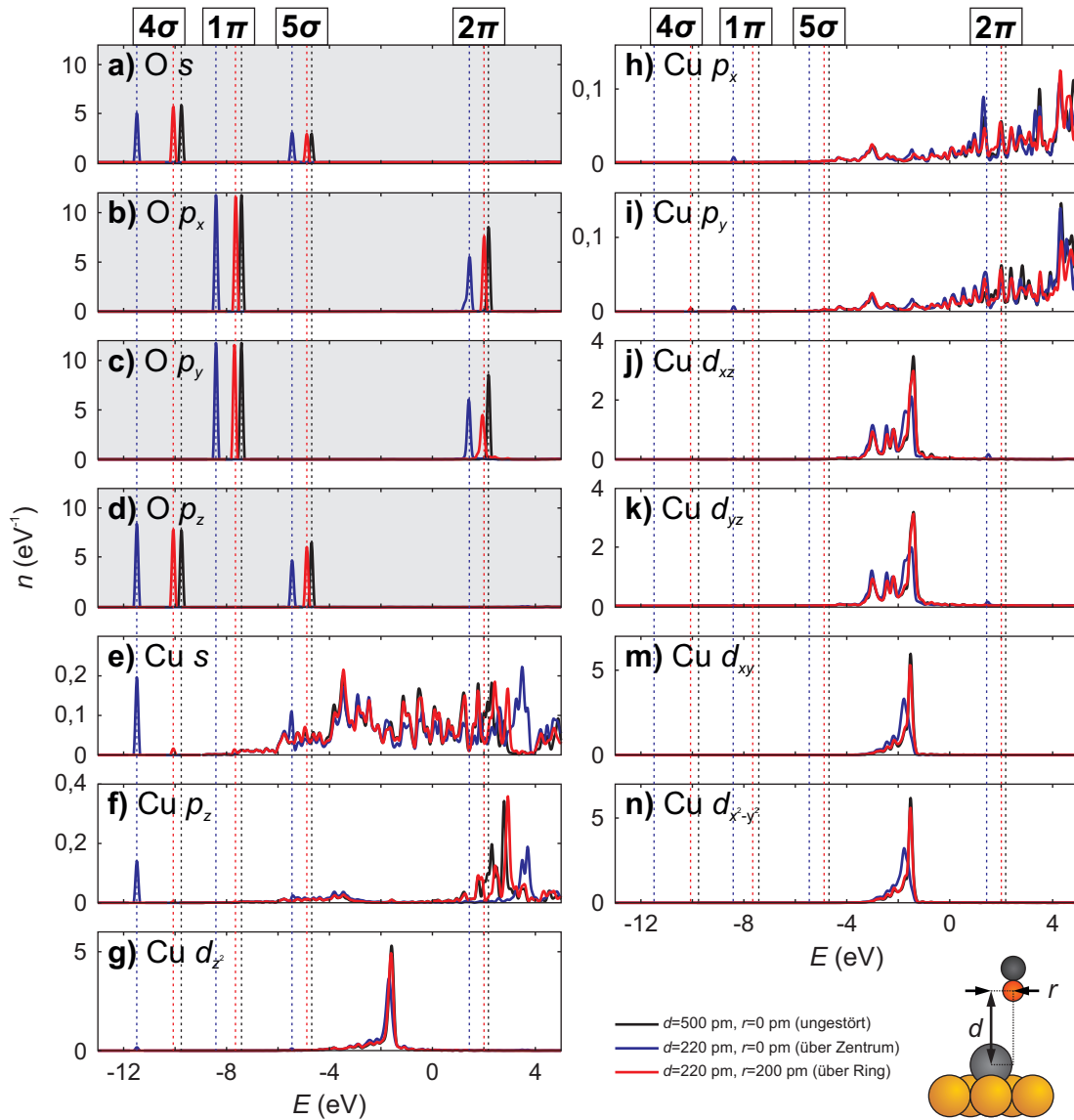


Abbildung 5.21: Zustandsdichten n , die mit Dichtefunktionaltheorie berechnet und in die einzelnen Atomorbitale des **a) bis d)** Sauerstoffatoms (O) des CO-Moleküls und des **e) bis n)** Kupfer-Adatoms (Cu) projiziert sind. Es sind drei Fälle gezeigt: ungestörtes Sauerstoffatom und Kupfer-Adatom (Kern-Kern-Abstand $d = 500$ pm, beide Atome exakt übereinander, $r = 0$, schwarze Kurven), Sauerstoffatom in Wechselwirkung mit dem Adatom über dem Zentrum ($d = 220$ pm, $r = 0$, blaue Kurven) sowie im selben Abstand über dem repulsiven Ring ($d = 220$ pm, $r = 200$ pm, rote Kurven). In allen Graphen sind die 4σ -, 5σ -, 1π - und 2π -Zustände des Sauerstoffatoms des CO-Moleküls für die drei Fälle mit vertikalen, gestrichelten Linien markiert. Die Energieachse ist so gewählt, dass $E = 0$ der Fermienergie entspricht.

Zustandsdichten in Abb. 5.21e) bis g), da darin Peaks bei denselben Energiewerten auftreten wie bei denen der 4σ -Peaks des Sauerstoffatoms. Zusätzlich verschieben sich die antibindenden Zustände des Adatoms (s , p_z und d_{z^2}), die oberhalb der Fermienergien liegen, zu noch höheren Energien. Weitere, aber schwächere Hybridisierungen ergeben sich zwischen den 5σ -Zuständen des Sauerstoffatoms in Abb. 5.21b) und c) mit den letztgenannten Zuständen des Kupfer-Adatoms (s. Abb. 5.21e) bis g)) sowie zwischen den bindenden 1π - und unbesetzten 2π -Zuständen des CO-Moleküls in Abb. 5.21b und c) mit den p_x -, p_y -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen des Kupfer-Adatoms (s. Abb. 5.21h) bis k)). Ob überhaupt, in welcher Intensität und in welcher Kombination Zustände des Sauerstoffatoms an der Spitze mit denen des Kupfer-Adatoms auf der Probe hybridisieren, bestimmen direkt die Form und Symmetrie der jeweiligen Atomorbitale anhand ihres Überlapps und deren Besetzung. Da die Zustände p_x , p_y , d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ des Adatoms in einer Ebene parallel zur Oberfläche liegen, tritt keine oder eine nur sehr schwache Hybridisierung dieser Orbitalformen im Vergleich zu s , p_z und d_{z^2} auf (vergleiche 4σ - und 5σ -Peaks in der linken Spalte mit der rechten Spalte von Abb. 5.21). Letztere zeigen direkt in Richtung des CO-Moleküls. In Summe führt die Hybridisierung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kupfer-Adatom zu einem Energiegewinn, wenn sich die Spitze im Abstand $d = 220$ pm und über dem Zentrum des Adatoms bei $r = 0$ befindet. Dieser Energiegewinn übersteigt die Paulirepulsion, sodass es insgesamt zu einer attraktiven Kraft zwischen beiden kommt, die auch experimentell beobachtet wird.

Befindet sich die Spitze über dem repulsiven Ring bei $r = 200$ pm und weiterhin im selben Abstand $d = 220$ pm, ist der Überlapp der einzelnen Orbitale aus geometrischen Gründen im Vergleich zur Position $r = 0$ und damit die Hybridisierung zwischen der CO-Spitze und dem Kupfer-Adatom reduziert. Dies ist in Abb. 5.21 ersichtlich: Die (roten) Peaks in den jeweiligen Zustandsdichten, projiziert auf das Sauerstoffatom und das Kupfer-Adatom, sind im Vergleich mit dem Fall, in dem sich die Spitze über dem Zentrum des Adatoms befindet ($r = 0$, $d = 220$ pm, blaue Peaks), weit weniger stark zu niedrigeren Energiewerten hin verschoben, sondern liegen näher an denen des ungestörten CO-Moleküls. Dies führt zu einer reduzierten Hybridisierung und unmittelbar zu einem geringeren Energiegewinn. Letzterer dominiert die Paulirepulsion für diesen Abstand nicht mehr, sodass insgesamt eine repulsive Kraft zwischen dem CO-Molekül und dem Kupfer-Adatom vorherrscht (vgl. Abb. 5.15b)). In Kombination mit der Attraktion über dem Zentrum des Adatoms erscheint das Kupfer-Adatom daher, wie auch im Experiment beobach-

tet, als repulsiver Torus. Für kleinere Abstände nimmt die Paulirepulsion auch im Zentrum sehr stark zu und übersteigt die attraktive Kraft, die durch die Hybridisierung entsteht, sodass die Attraktion über dem Zentrum verschwindet und das Kupfer-Adatom dann als rein repulsive Erhebung erscheint.

Im Fall des Silizium-Adatoms kommt es laut DFT-Berechnungen zwar auch zu einer Hybridisierung zwischen Spitze und Adatom. Diese ist aber im Vergleich zum Kupfer-Adatom so gering, dass die Paulirepulsion die Wechselwirkung zwischen Spitze und Adatom für kleine Abstände dominiert und keine attraktiven Kräfte analog zum Kupfer-Adatom auftreten (und gemessen) werden können. Im Gegensatz dazu ist die Hybridisierung des Eisen-Adatoms mit der Spitze noch stärker als die des Kupfer-Adatoms, sodass das Maximum der attraktiven Kraft im Vergleich fast dreimal so hoch ist. Grund dafür ist, dass, anders als beim Kupfer-Adatom, die d -Orbitale nicht unterhalb der Fermienergie liegen und dadurch vollständig besetzt sind, sondern im Bereich der Fermienergie angesiedelt sind. Dadurch ergibt sich eine stärkere Hybridisierung der d -Zustände mit den s - und p_z -Zuständen des Sauerstoffatoms, was wiederum zu einer höheren attraktiven Kraft im Vergleich zum Kupfer-Adatom führt. Wie bereits oben diskutiert wurde, hängt die Stärke der Hybridisierung und damit die netto wirkende Kraft vom Überlapp der Orbitale des Sauerstoffatoms und dem Adatom ab. Bei $r = 200$ pm ist der Überlapp reduziert und die Paulirepulsion dominiert die Wechselwirkung, sodass beim Eisen-Adatom ebenso ein repulsiver Ring sichtbar ist. Da die d -Zustände des Eisen-Adatoms nur teilweise besetzt sind, führt dies zu einer Anisotropie der Hybridisierung und dadurch zu einer anisotropen Kraft, die von der Position des Sauerstoffatoms über dem Eisen-Adatom abhängt. Aus diesem Grund ergibt sich die dreizählige Modulation des repulsiven Rings beim Eisen-Adatom.

Die obigen Erkenntnisse führen zu zwei Richtigstellungen bezüglich der Interpretation von Frequenzverschiebungs- oder Kraftbildern, die mit einer CO-terminierten Spitze gemessen werden. Die DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass das Sauerstoffatom der CO-Spitze nicht immer, wie vielfach beobachtet [16–22, 28, 123], inert ist, sondern sich im betrachteten Fall eines Kupfer- und Eisen-Adatoms eine chemische Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem jeweiligen Adatom ausbildet, wie sie etwa auch zwischen einer reaktiven Siliziumspitze und -probe beobachtet wurde [109, 130]. In Fall des Kupfer- und Eisen-Adatoms bildet die CO-Spitze daher nicht die Ladungsdichte ab, die laut DFT-Berechnungen für alle betrachteten Adatome immer annähernd gaußförmig ist. Das Modell in unserer früheren Publikation (Ref. [23]), das den repulsiven Torus, der bei Kupfer-

und Eisen-Adatomen beobachtet wurde, durch eine ringförmige Ladungsverteilung erklärt, muss daher korrigiert werden. Der repulsive Torus entsteht stattdessen durch eine zusätzliche attraktive und die Paulirepulsion übersteigende Kraft über dem Zentrum dieser Adatome, die durch eine Hybridisierung zwischen Spitze und Adatom hervorgerufen werden, und durch Paulirepulsion am „Rand“ des Adatoms.

6 Zusammenfassung

In Kapitel 4 dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die derzeit verbreitet verwendeten Kraftentfaltungsverfahren, die Sader-Jarvis-Methode [94] sowie die Matrixmethode [57], anders als bisher angenommen, nicht für jedes beliebige Kraft-Abstands-Gesetz gültig sind. Beide Methoden berechnen aus einer Frequenzverschiebungskurve $\Delta f(z)$ als Funktion des Abstands z die dazugehörige Kraftkurve $F(z)$, indem sie auf verschiedene Weisen die analytisch gegebene Gleichung der Frequenzverschiebung als Funktion der Kraft [57] nach der Kraft auflösen. Eine direkte numerische Lösung dieser Gleichung stellt aufgrund ihrer Form im mathematischen Sinne ein Inversionsproblem dar, das schlecht gestellt sein kann. Dies bedeutet, dass die Lösung dieser Gleichung extrem sensitiv auf beliebig kleine Fehler der abhängigen Variablen reagiert. Da die Spitze für die Messung der Kraft mit einer endlichen Amplitude A im Kraftfeld der Probe oszilliert, wird die Kraft-Abstands-Kurve über eine Breite $2A$ im Frequenzverschiebungssignal weichgezeichnet. Ändert sich in diesem Intervall die Krümmung der Kraft-Abstands-Kurve zu stark, geht diese Information in der Frequenzverschiebung verloren und das Inversionsproblem wird schlecht gestellt. Eine kleine Abweichung in der Frequenzverschiebung oder in der Amplitude, sei es etwa durch falsche Kalibrierung oder Piezokriechen, führt dann dazu, dass die beiden Kraftentfaltungsmethoden in diesem Fall eine falsche, andere Kraft-Abstands-Kurve liefern können und dadurch ungültig sind. Anhand des Beispiels einer Stufenfunktion, eines gaußförmigen Kraftgesetzes und anhand experimenteller Daten wurde gezeigt, dass dies nicht nur ein akademisches Problem darstellt, sondern die Sader-Jarvis- und die Matrixmethode in der Tat ungültig kraftentfaltete Kurven liefern können.

Dabei wurde festgestellt, dass sich Abweichungen der kraftentfalteten Kurve von der tatsächlichen nur für kleinere Abstände links von Wendepunkten ergeben, an denen die Krümmung der Kraftkurve das Vorzeichen wechselt. Diese Beobachtung motivierte einen Test zur Gültigkeit der Kraftentfaltung, der den Ort des Wendepunkts in einer Kraft-Abstands-Kurve und die Längenskala der Änderung der

Kurvenkrümmung an seinem Wendepunkt mit der verwendeten Schwingungsamplitude des Sensors vergleicht. Dieser sogenannte Wendepunkttest liefert als Ergebnis einen Amplitudenbereich, für den die Kraftentfaltung ungültig sein kann. Durch Wahl einer Schwingungsamplitude außerhalb diesen Bereichs ist die Kraftentfaltung ein gut gestelltes Inversionsproblem und die Sader-Jarvis- wie auch die Matrixmethode liefern die korrekte Kraftkurve zurück.

In Kapitel 5 wurden dreidimensionale Kraftfelder zwischen CO-Spitzen und drei verschiedenen Adatomtypen auf der Kupfer(111)-Oberfläche, einem Silizium-, einem Kupfer- und einem Eisen-Adatom, experimentell bestimmt und mit Simulationen aus dem *Probe Particle Model* [30, 31] und mit DFT(-D3)-Berechnungen [32] verglichen. Um diesen Vergleich zu ermöglichen, war es zunächst erforderlich, eine gemeinsame Abstandsachse für alle drei Methoden zu verwenden. In den Simulationen und Berechnungen ist der absolute Abstand zwischen Spitze und Probe ein Eingabeparameter und daher bekannt. Im Experiment dagegen kann der absolute Abstand nicht eingestellt oder direkt abgelesen werden. Zwar existieren bereits Verfahren, um den Abstand einer Metallspitze [121] oder einer CO-Spitze [21] relativ zum Punktkontakt zu berechnen; dieser Bezugspunkt bezieht sich jedoch nur auf die Leitfähigkeit, die gerade dem Leitwertquantum entspricht, und ist nicht einem absoluten Abstand zwischen Spitze und Probe zugeordnet. Daher wurde eine neue Methode vorgestellt, wie der absolute Abstand zwischen einer CO-Spitze und einem Kupferoberflächenatom analog anhand der Leitfähigkeit, aber mit einem definierten Bezugspunkt ermittelt werden kann. Als Bezugspunkt wurde der Gleichgewichtsabstand zwischen zwei CO-Molekülen, einem an der Messspitze und einem auf der Probenoberfläche, gewählt und in einem ersten Schritt experimentell bestimmt. In einem zweiten Schritt konnte daraus mithilfe der bekannten Bindungslänge im CO-Molekül auf der Oberfläche und seiner Bindungslänge zum Kupferoberflächenatom ein absoluter Abstand zwischen dem Kern des Sauerstoffatoms der CO-Spitze und dem Kupferatom der Oberfläche berechnet werden. Anhand der Leitfähigkeit der CO-Spitze über der Kupferoberfläche in diesem berechneten Abstand konnte anschließend die Leitfähigkeit als Funktion des absoluten Abstands verallgemeinert angegeben werden und damit eine direkte Beziehung zwischen der Leitfähigkeit einer CO-Spitze über der Kupferoberfläche und dem absoluten Abstand hergestellt werden, die zum einen eine Abstandseichung der in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Daten ermöglichte, zum anderen nun allgemein die Bestimmung des absoluten Abstands einer CO-Spitze von der Kupferoberfläche erlaubt. Zusätzlich konnte daraus der absolu-

te Abstand zwischen Spitze und Probe ermittelt werden, in dem die Leitfähigkeit gerade der eines Punktkontakts entspricht.

Der Vergleich des gemessenen Kraftfelds zwischen der CO-Spitze und dem Silizium-Adatom mit den Simulationen aus dem *Probe Particle Model* brachte folgende Ergebnisse: Zum einen stimmte die experimentelle Bestimmung des absoluten Abstands in sehr guter Näherung mit dem tatsächlichen Abstand überein. Zum anderen konnte der experimentell beobachtete Kraftkontrast – das Silizium-Adatom erscheint, je nach Abstand, entweder als radialsymmetrische attraktive Senke oder als repulsive Erhebung – mit hoher Übereinstimmung durch das *Probe Particle Model* reproduziert werden. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen der CO-Spitze und dem Silizium-Adatom vollständig durch eine Kombination aus einem Lennard-Jones-Potential und der Relaxation der CO-Spitze erklärt werden kann; elektrostatische Kräfte sind in diesem Fall vernachlässigbar klein. Zudem wurde deutlich, dass für die Beschreibung der Wechselwirkung lediglich das Sauerstoffatom der kompletten CO-Spitze inklusive Metallspitzenhintergrund berücksichtigt werden muss. Auch die DFT-Berechnungen konnten die experimentelle Kraftkurve über dem Zentrum des Silizium-Adatoms in guter Übereinstimmung reproduzieren; allerdings musste dazu DFT-D3 verwendet werden, die die Van-der-Waals-Wechselwirkung berücksichtigt.

Das Kupfer-Adatom erschien in den experimentellen Daten für große Abstände zunächst als radialsymmetrische attraktive Senke. Verringerte man den Abstand zwischen CO-Spitze und Kupfer-Adatom, bildete sich um die attraktive Senke ein repulsiver Torus mit einem Radius von ca. 200 pm; zusätzlich nahm die Attraktion über den Zentrum des Adatoms ab. Für noch kleinere Abstände bildete sich dort eine starke Repulsion aus, sodass das Kupfer-Adatom im kleinsten, experimentell zugänglichen Abstand rein repulsiv war. Im Abstandsbereich, in dem nur attraktive Kräfte wirken, stimmten die Kräfte aus dem *Probe Particle Model* sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Für kleinere Abstände dagegen ließ sich der experimentelle Kraftkontrast, auch mit verschiedenen Parametern für das Modell, nicht durch die Kombination aus Elektrostatik, Lennard-Jones-Wechselwirkung und einer Relaxation der CO-Spitze erklären. Dies bedeutet insbesondere, dass der repulsive Ring kein Artefakt der Verbiegung des CO-Moleküls an der Spitze ist. Die DFT(-D3)-Berechnungen konnten qualitativ die experimentell beobachtete Ausbildung des repulsiven Rings, seinen Durchmesser und die Repulsion über den Zentrum für sehr kleine Abstände mit einem steifen CO-Molekül als Spitze reproduzieren.

Das dreidimensionale Kraftfeld zwischen der CO-Spitze und dem Eisen-Adatom zeigte einen ähnlichen Kontrastverlauf wie im Fall des Kupfer-Adatoms. Durch Verringern des Abstands zwischen Spitze und Adatom verschwand die zunächst attraktive Kraft über dem Zentrum jedoch komplett und wich einer Repulsion über der gesamten lateralen Größe des Eisen-Adatoms. Erst für kleinere Abstände bildete sich über dem Zentrum eine starke Attraktion aus, die zusammen mit der Repulsion am „Rand“ des Eisen-Adatoms einen repulsiven Ring wie beim Kupfer-Adatom ergab, jedoch mit einem leicht reduzierten Radius von ca. 190 pm. Im kleinsten, experimentell zugänglichen Abstand blieb die Attraktion über dem Zentrum bestehen und es konnte für das Eisen-Adatom eine dreizählige Modulation des Tori beobachtet werden. Das *Probe Particle Model* lieferte eine sehr ähnliche Entwicklung der Kraft als Funktion des Abstands wie bei beiden anderen betrachteten Adatomen, konnte aber den experimentell gemessenen Kraftkontrast nicht reproduzieren, sodass neben der Elektrostatik und der Lennard-Jones-Wechselwirkung eine zusätzliche Kraft zwischen der CO-Spitze und dem Eisen-Adatom wirken muss. Die DFT-Berechnungen mit einem steifen CO-Molekül als Spitze lieferten dagegen mit einem repulsiven Ring, der eine dreizählige Modulation aufweist, und einem attraktiven Zentrum eine qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment.

Mithilfe der DFT-Berechnungen war es zusätzlich möglich zu klären, wieso das Kupfer- und Eisen-Adatom, anders als das Silizium-Adatom, für kleine Abstände jeweils als repulsiver Ring erschienen: Über dem Zentrum der Metalladatom bilden sich für diese Abstände hybridisierte Zustände im CO-Molekül und im Adatom aus, die zu einem Energiegewinn führen. Hauptsächlich hybridisieren Zustände des Sauerstoff- und Metalladatoms, deren Wellenfunktionen aus geometrischen Gründen für kleine Abstände überlappen. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen attraktiven Kraft über dem Zentrum, die die Paulirepulsion übersteigt und in Summe zu einer Attraktion über dem Zentrum führt. Befindet sich die Spitze dagegen über dem repulsiven Ring, ist der Überlapp der Wellenfunktionen aus Symmetriegründen im Vergleich zur Position des CO-Moleküls über dem Zentrum reduziert, sodass die Hybridisierung stark abnimmt. Dies führt zu einem geringeren Energiegewinn, der die Paulirepulsion in diesem Abstand zwischen Spitze und Adatom nicht mehr dominiert, sodass insgesamt eine repulsive Kraft aufgrund der Paulirepulsion wirkt. Beim Silizium-Adatom kommt es zwar auch zu einer Hybridisierung; diese ist im Vergleich zum Kupfer-Adatom aber so gering, dass die Paulirepulsion die Wechselwirkung zwischen Spitze und Silizium-

Adatom für kleine Abstände dominiert und sich keine Attraktion im Zentrum ausbildet. Da die *d*-Zustände beim Eisen-Adatom im Bereich der Fermienergie liegen, kommt es bei diesem Adatom zu einer viel stärkeren Hybridisierung als beim Kupfer-Adatom, dessen *d*-Zustände komplett unterhalb der Fermienergie liegen und dadurch vollständig besetzt sind. Die dreizählige Modulation des repulsiven Rings beim Eisen-Adatom rührt daher, dass dessen *d*-Zustände nur teilweise besetzt sind, die Hybridisierung von der lateralen Position der Sauerstoffatoms über dem Eisen-Adatom abhängt und sich dadurch eine anisotrope Hybridisierung und damit Kraft ergibt.

Diese Ergebnisse haben zur Folge, dass unsere ursprüngliche Interpretation [23], wieso die Metalladatom für kleine Abstände als repulsive Tori erscheinen, korrigiert werden muss. Die Tori entstehen nicht, wie in unserer früheren Publikation vorgeschlagen, durch ein ringförmiges Hybridorbital, das durch eine Ladungsverteilung im Adatom bei der Adsorption des Metallatoms an die Kupferoberfläche gebildet und mit der CO-Spitze abgebildet wird. Stattdessen bilden sich für kleine Abstände hybridisierte Zustände zwischen dem Sauerstoffatom der CO-Spitze und dem Metallatom oder, mit anderen Worten, eine chemische Bindung zwischen beiden aus, die zu einer attraktiven und die Paulirepulsion übersteigenden Kraft über dem Zentrum der Metalladatom führt. Über dem „Rand“ dieser Adatom dagegen ist diese Hybridisierung so stark verringert, dass dort Paulirepulsion dominiert und in Summe das Kupfer- und Eisen-Adatom als repulsive Ringe für kleine Abstände erscheinen.

Des Weiteren bedeutet dies, dass der Abbildungsmechanismus CO-terminierter Spitzen im Fall eines Kupfer- und Eisen-Atoms berichtigt werden muss: Das Sauerstoffatom der CO-Spitze ist nicht, wie vielfach beobachtet [16–22, 28, 123], inert und bildet die Ladungsdichte für kleine Abstände ab [28, 29], sondern geht eine chemische Bindung mit dem jeweiligen Metallatom ein. Die bisherige Interpretation von Rasterkraftmikroskopiebildern, in denen Metalladatom (etwa auch eingebettet in Moleküle, s. etwa Referenzen [16, 17]) mit einer CO-Spitze abgebildet werden, und auch die Interpretation der Spitzencharakterisierung mit einem CO-Molekül auf der Oberfläche, die COFI-Methode [27, 131], sollte daher kritisch hinterfragt werden.

7 Publikationsliste

Die folgende Liste enthält alle derzeitigen Publikationen, in denen der Autor dieser Arbeit Erst- oder Koautor ist. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse aus Kapitel 5 ist aktuell in Vorbereitung.

- M. Emmrich, F. Huber, F. Pielmeier, J. Welker, T. Hofmann, M. Schneiderbauer, D. Meuer, S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, H. Ebert und F. J. Giessibl, *Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters*, Science **348**, 308 (2015)
- M. Emmrich, M. Schneiderbauer, F. Huber, A. J. Weymouth, N. Okabayashi und F. J. Giessibl, *Force Field Analysis Suggests a Lowering of Diffusion Barriers in Atomic Manipulation Due to Presence of STM Tip*, Physical Review Letters **114**, 146101 (2015)
- F. Huber, S. Matencio, A. J. Weymouth, C. Ocal, E. Barrena und F. J. Giessibl, *Intramolecular Force Contrast and Dynamic Current-Distance Measurements at Room Temperature*, Physical Review Letters **115**, 066101 (2015)
- F. Huber und F. J. Giessibl, *Low noise current preamplifier for qPlus sensor deflection signal detection in atomic force microscopy at room and low temperatures*, Review of Scientific Instruments **88**, 073702 (2017)
- J. E. Sader, B. D. Hughes, F. Huber und F. J. Giessibl, *Interatomic force laws that corrupt their own measurement*, arXiv:1709.07571 [cond-mat.mes-hall]
- J. Berwanger, F. Huber, F. Stilp und F. J. Giessibl, *Lateral manipulation of single iron adatoms by means of combined atomic force and scanning tunneling microscopy using CO-terminated tips*, Physical Review B **98**, 195409 (2018)

- J. E. Sader, B. D. Hughes, F. Huber, F. J. Giessibl, *Interatomic force laws that evade dynamic measurement*, Nature Nanotechnology **13**, 1088 (2018)

Anhang

Im Folgenden ist die selbstentwickelte MATLAB-Funktion [96] namens `ifptest.m` abgedruckt, die für den Wendepunkttest verwendet wurde und allgemein auch für den Test anderer Daten benutzt werden kann. Die Dokumentation der Funktion befindet sich gleich zu Beginn des Programmcodes.

```
function [wellposed, zfine, Ffine, zfine_ifps] = ifptest(z, F, A, p, v, rng)
% IFPTEST performs the inflection point test on a force curve F(z) according to
% J. E. Sader, B. D. Hughes, F. Huber and F. J. Giessibl,
% Nature Nanotechnol. 13, 1088 (2018), https://doi.org/10.1038/s41565-018-0277-x
%
% Usage: [wellposed, zfine, Ffine, zfine_ifps] = ifptest(z, F, A, p, v, rng)
% First usage: Call 'ifptest(z, F, A)' to determine the required input value 'p'
%
% Required input values:
%   'z'   z values (unit meter) as a column vector (with z_{n+1} > z_n);
%         this function will shift the z axis such that 'min(z) = 0'.
%   'F'   force values (unit Newton) as a column vector
%   'A'   oscillation amplitude (unit meter); a value of '0' is possible
%         but disables final result of inflection point test in output
%         value 'wellposed'
%   'p'   smoothing parameter for the smoothing spline curve fitting (0 < p <= 1),
%         required to calculate low-noise derivatives of 'F' (up to third
%         order); if you call this function without 'p', it will open
%         'cftool' such that you can determine 'p'.
%
% Optional input values:
%   'v'   verbose mode:
%         0   no output
%         1   command-line output
%         2   command-line and figure output (default and recommended)
%   'rng' 1x2 z range vector [lr ur] (lr < ur < max(zfine), unit meter) in
%         which the function looks for inflection points (done by detecting
%         sign changes in second derivative of 'F'); by default, this range
%         is from 'zfine(2)' to the position of the steepest slope of the
%         F(z) curve, however, this might exclude some inflection points of
%         the curve in some cases; use this parameter to manually define the
%         z range.
%
% Output values:
%   'wellposed' final result of the inflection point test
%               -1   n/a because 'A'=0
```

```

%           0   force-deconvolution may be ill-posed
%           1   force-deconvolution is well-posed
%   'zfine'      interpolated z values
%   'Ffine'      interpolated and smoothed force values
%   'zfine_ifps' z values of the found inflection points
%
% v1.00, Feb 14th 2019, Ferdinand Huber
% created and tested with MATLAB R2016a (reg. tm. of MathWorks, MA, USA)
% requires a Curve Fitting Toolbox (reg. tm. of MathWorks, MA, USA) license
%
% This function comes without any guarantee to safely detect possible ill-
% posed force deconvolution and all inflection points. Always use your own
% brain!
%
% This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial
% 4.0 International License. To view a copy of this license, visit
% http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/.

narginchk(3, 6); % validate number of input arguments

%% Define values and prepare data
wellposed = -1;
zfine = [];
Ffine = [];
zfine_ifps = [];

[F_fit.z, F_fit.F] = prepareCurveData(z - min(z), F); % re-defines z axis (
    closest approach is set to z=0)

if nargin == 3 % smoothing parameter missing
    cftool(F_fit.z, F_fit.F);
    warning('Fourth input value, smoothing parameter ''p'', is missing. Determine
        it in the just opened Curve Fitting Toolbox. For this, select function '
        'Smoothing spline'', check ''Center and scale'' and modify the smoothing
        parameter ''p'' until the curve is as smooth as possible but still
        reflecting the data. Then, re-run ''ifptest'' with fourth argument ''p''
        (0<p<1).');
    return;
elseif nargin == 4 % set default verbose mode
    v = 2;
elseif nargin >= 5 || nargin == 6
    if v ~= 0 && v ~= 1 && v ~= 2
        error('Fifth argument of the function, ''v'', must be 0, 1 or 2.');
```

```

if p <= 0.95
    warning('The smoothing parameter ''p'' is unusually low. Are you sure it''s
        correct?');
end

%% Smooth the force curve using the smoothing spline routine within MATLABs Curve
    Fitting Toolbox (reg. tm.)
F_fit.ft = fittype('smoothingspline');
F_fit.op = fitoptions('Method', 'SmoothingSpline');
F_fit.op.Normalize = 'on';
F_fit.op.SmoothingParam = p;
F_fit.fit = fit(F_fit.z, F_fit.F, F_fit.ft, F_fit.op);

if v == 2
    fig = figure('Name', 'Inflection point test');
    fig.Position(3) = 2 * fig.Position(3);
    subplot(1,2,1);
    plot(F_fit.fit, F_fit.z, F_fit.F);
    title('Fit and inflection points'); xlabel('z (m)'); ylabel('F (N)'); legend(
        'F', 'F fit');
end

%% Interpolate and calculate derivatives
F_fit.zfine = linspace(F_fit.z(1), F_fit.z(end), size(F_fit.z, 1) * 10);
F_fit.Ffine = feval(F_fit.fit, F_fit.zfine);

% First and second derivative
[d1F, d2F] = differentiate(F_fit.fit, F_fit.zfine);

% Third derivative
[d1F_fit.z, d1F_fit.F] = prepareCurveData(F_fit.zfine, d1F);
d1F_fit.fit = fit(d1F_fit.z, d1F_fit.F, F_fit.ft, F_fit.op);
[~, d3F] = differentiate(d1F_fit.fit, d1F_fit.z);

if v == 2
    subplot(1,2,2);
    hold on;
    % Plot normalized force and derivates keeping the sign
    plot(F_fit.zfine, F_fit.Ffine / max(abs([min(F_fit.Ffine), max(F_fit.Ffine)]))
        ), '.');
    plot(F_fit.zfine, d1F / max(abs([min(d1F), max(d1F)]))), '.');
    plot(F_fit.zfine, d2F / max(abs([min(d2F), max(d2F)]))), '.');
    plot(F_fit.zfine, d3F / max(abs([min(d3F), max(d3F)]))), '.');
    title('Force and derivatives'); xlabel('z (m)'); legend('F fit (norm.)', 'd1F
        (norm.)', 'd2F (norm.)', 'd3F (norm.)');
end

%% Find inflection points
% Limit z range to exclude detection of sign changes in d2F in the noise
if nargin == 6 % manual range
    [~, i_lim_l] = min(abs(F_fit.zfine - rng(1)));
    [~, i_lim_u] = min(abs(F_fit.zfine - rng(2)));
    if i_lim_l == i_lim_u
        error('Chosen range ''rng'' (sixth argument of the function) results in a
            single data point only!');
    end
end

```

```

    end
else % automatic range (from index 2 to absolute max or min of d1F)
    i_lim_l = 2;
    [~, max_i] = max(d1F); % alternative: extrema2()
    [~, min_i] = min(d1F);
    i_lim_u = max([min_i(end) max_i(end)]);
end

if i_lim_u == size(F_fit.zfine, 2) % prevent index exceeding matrix dim.
    i_lim_u = i_lim_u - 1;
end

% Detect inflection points via sign changes in 'd2F'
ifp_i = zeros(i_lim_u - i_lim_l + 1, 1); % pre-allocate variable
n = 1;
for i = i_lim_l:i_lim_u
    if (sign(d2F(i)) ~= sign(d2F(i+1)))
        ifp_i(n) = i;
        n = n+1;
    end
end
ifp_i(ifp_i==0) = [];

%% Inflection point test math
ifp_i = flip(ifp_i); % start from far to close distance
z_ifp_half = F_fit.zfine(ifp_i) / 2;
L_ifp = sqrt(-d1F(ifp_i) ./ d3F(ifp_i));
S_F = F_fit.zfine(ifp_i)'.^2 / 4 .* d3F(ifp_i) ./ d1F(ifp_i);
ifp_n = size(ifp_i, 1);
wellposed_vec = zeros(ifp_n, 1);

zfine = F_fit.zfine';
Ffine = F_fit.Ffine;
zfine_ifps = F_fit.zfine(ifp_i);

if v == 2
    subplot(1,2,1);
    hold on;
    for i = 1:ifp_n
        plot(F_fit.zfine(ifp_i(i)), F_fit.Ffine(ifp_i(i)), '.', 'MarkerSize', 40)
    end
end

%% Determine well- or possible ill-posedness
if ifp_n > 0
    if v == 1 || v == 2
        disp('Inflection point test at each detected inflection point from far to close distance:');
    end

    for i = 1:ifp_n
        if v == 1 || v == 2
            disp(['- Inflection point at z = ' num2str(F_fit.zfine(ifp_i(i))) ' m :']);
            disp(['    S_F = ' num2str(round(S_F(i), 2))]);
        end
    end
end

```

```

end

if S_F(i) >= -1
    wellposed_vec(i) = 1;
    if v == 1 || v == 2
        disp('    The force deconvolution is well-posed for any
              oscillation amplitude.');
```

end

```

else
    if v == 1 || v == 2
        disp(['    Oscillation amplitudes for possible ill-posedness: '
              num2str(round(L_ifp(i)*1e12)) ' pm <~ A <~ ' num2str(round(
              z_ifp_half(i)*1e12)) ' pm']);
```

end

```

    if A > 0
        if A >= L_ifp(i) && A <= z_ifp_half(i)
            wellposed_vec(i) = 0;
            if v == 1 || v == 2
                warning(['The chosen amplitude of ' num2str(round(A*1e12))
                        ' pm is in this range.']);
                if i < ifp_n
                    disp('Skipping further tests at inflection points
                          closer than the last one.');
```

break;

```

                end
            end
        else
            wellposed_vec(i) = 1;
            if v == 1 || v == 2
                disp(['    The chosen amplitude of ' num2str(round(A*1e12))
                      ' pm is outside this range.']);
```

end

```

        end
    else
        wellposed_vec(i) = -1;
    end
end

end

if all(wellposed_vec == 1)
    wellposed = 1;
    if v == 1 || v == 2
        if A > 0
            disp('Final result: the force deconvolution is well-posed for the
                  chosen amplitude.');
```

else % implies that S_F(i) >= -1 for all inflection points

```

            disp('Final result: the force deconvolution is well-posed for any
                  oscillation amplitude.');
```

end

```

end

else
    if any(wellposed_vec == 0) % implies that A is given
        wellposed = 0;
        if v == 1 || v == 2
            warning('As a final result, the force deconvolution may be ill-

```

```

        posed for the chosen oscillation amplitude. Therefore, the
        force curve may be incorrect left from the last inflection
        point! Perform another measurement with an amplitude chosen
        outside this range, if possible, to get a well-posed
        behaviour. ');
    end
elseif any(wellposed_vec == -1) % implies that A is not given
    wellposed = -1;
    if v == 1 || v == 2
        disp('Final result: the force deconvolution may be well- or ill-
            posed depending on the oscillation amplitude (see above).');
    end
end
end
else
    wellposed = 1;
    if v == 1 || v == 2
        disp('Final result: no inflection point detected. Therefore, the force
            deconvolution is well-posed for any oscillation amplitude. ');
    end
end
end
end

```

Literatur

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters **49**, 57 (1982).
- [2] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Physical Review Letters **56**, 930 (1986).
- [3] F. J. Giessibl und G. Binnig, *Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with an atomic force microscope at 4.2 K in ultra-high vacuum*, Ultramicroscopy **42-44**, 281 (1992).
- [4] F. J. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Reviews of Modern Physics **75**, 949 (2003).
- [5] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, Journal of Applied Physics **69**, 668 (1991).
- [6] F. J. Giessibl, *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*, Applied Physics Letters **73**, 3956 (1998).
- [7] F. J. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An und Y. Hasegawa, *Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators*, Physical Review B **84**, 125409 (2011).
- [8] F. J. Giessibl, *Sensor und Verfahren zum berührungslosen Abtasten einer Oberfläche*, Patent DE 10 2010 052 037 B4, Apr. 2013.
- [9] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer, *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*, Science **325**, 1110 (2009).
- [10] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast*, Applied Physics Letters **71**, 213 (1997).

- [11] G. Kichin, Ch. Weiss, Ch. Wagner, F. S. Tautz und R. Temirov, *Single Molecule and Single Atom Sensors for Atomic Resolution Imaging of Chemically Complex Surfaces*, Journal of the American Chemical Society **133**, 16847 (2011).
- [12] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross und G. Meyer, *Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules*, Applied Physics Letters **102**, 073109 (2013).
- [13] H. Mönig, D. R. Hermoso, O. Díaz Arado, M. Todorović, A. Timmer, S. Schüer, G. Langewisch, R. Pérez und H. Fuchs, *Submolecular Imaging by Noncontact Atomic Force Microscopy with an Oxygen Atom Rigidly Connected to a Metallic Probe*, ACS Nano **10**, 1201 (2016).
- [14] A. M. Sweetman, S. P. Jarvis, H. Sang, I. Lekkas, Ph. Rahe, Y. Wang, J. Wang, N. R. Champness, L. Kantorovich und Ph. Moriarty, *Mapping the force field of a hydrogen-bonded assembly*, Nature Communications **5**, 3931 (2014).
- [15] F. Huber, S. Matencio, A. J. Weymouth, C. Ocal, E. Barrena und F. J. Giessibl, *Intramolecular Force Contrast and Dynamic Current-Distance Measurements at Room Temperature*, Physical Review Letters **115**, 066101 (2015).
- [16] P. Jelínek, *High resolution SPM imaging of organic molecules with functionalized tips*, Journal of Physics: Condensed Matter **29**, 343002 (2017).
- [17] N. Pavlíček und L. Gross, *Generation, manipulation and characterization of molecules by atomic force microscopy*, Nature Reviews Chemistry **1**, 0005 (2017).
- [18] M. P. Boneschanscher, J. van der Lit, Z. Sun, I. Swart, P. Liljeroth und D. Vanmaekelbergh, *Quantitative Atomic Resolution Force Imaging on Epitaxial Graphene with Reactive and Nonreactive AFM Probes*, ACS Nano **6**, 10216 (2012).
- [19] M. P. Boneschanscher, S. K. Hämäläinen, P. Liljeroth und I. Swart, *Sample Corrugation Affects the Apparent Bond Lengths in Atomic Force Microscopy*, ACS Nano **8**, 3006 (2014).
- [20] F. Schulz, J. Ritala, O. Krejčí, A. P. Seitsonen, A. S. Foster und P. Liljeroth, *Elemental Identification by Combining Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy*, ACS Nano **12**, 5274 (2018).

- [21] M. Schneiderbauer, M. Emmrich, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl, *CO Tip Functionalization Inverts Atomic Force Microscopy Contrast via Short-Range Electrostatic Forces*, Physical Review Letters **112**, 166102 (2014).
- [22] M. Ellner, N. Pavlíček, P. Pou, B. Schuler, N. Moll, G. Meyer, L. Gross und R. Pérez, *The Electric Field of CO Tips and Its Relevance for Atomic Force Microscopy*, Nano Letters **16**, 1974 (2016).
- [23] M. Emmrich, F. Huber, F. Pielmeier, J. Welker, Th. Hofmann, M. Schneiderbauer, D. Meuer, S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, H. Ebert und F. J. Giessibl, *Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters*, Science **348**, 308 (2015).
- [24] F. J. Giessibl, *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*, Science **289**, 422 (2000).
- [25] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart, *Imaging of atomic orbitals with the Atomic Force Microscope — experiments and simulations*, Annalen der Physik **10**, 887 (2001).
- [26] S. Hembacher, F. J. Giessibl und J. Mannhart, *Force Microscopy with Light-Atom Probes*, Science **305**, 380 (2004).
- [27] J. Welker und F. J. Giessibl, *Revealing the Angular Symmetry of Chemical Bonds by Atomic Force Microscopy*, Science **336**, 444 (2012).
- [28] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer, *The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips*, New Journal of Physics **12**, 125020 (2010).
- [29] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer, *A simple model of molecular imaging with noncontact atomic force microscopy*, New Journal of Physics **14**, 083023 (2012).
- [30] P. Hapala, G. Kichin, Ch. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov und P. Jelínek, *Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips*, Physical Review B **90**, 085421 (2014).
- [31] P. Hapala, R. Temirov, F. S. Tautz und P. Jelínek, *Origin of High-Resolution IETS-STM Images of Organic Molecules with Functionalized Tips*, Physical Review Letters **113**, 226101 (2014).
- [32] S. Polesya, S. Mankovsky und H. Ebert, *private Kommunikation* (2018).

- [33] S. K. Hämäläinen, N. van der Heijden, J. van der Lit, S. den Hartog, P. Liljeroth und I. Swart, *Intermolecular Contrast in Atomic Force Microscopy Images without Intermolecular Bonds*, Physical Review Letters **113**, 186102 (2014).
- [34] J. van der Lit, F. Di Cicco, P. Hapala, P. Jelinek und I. Swart, *Submolecular Resolution Imaging of Molecules by Atomic Force Microscopy: The Influence of the Electrostatic Force*, Physical Review Letters **116**, 096102 (2016).
- [35] N. J. van der Heijden, P. Hapala, J. A. Rombouts, J. van der Lit, D. Smith, P. Mutombo, M. Švec, P. Jelinek und I. Swart, *Characteristic Contrast in Δf_{min} Maps of Organic Molecules Using Atomic Force Microscopy*, ACS Nano **10**, 8517 (2016).
- [36] P. Hapala, M. Švec, O. Stetsovych, N. J. van der Heijden, M. Ondráček, J. van der Lit, P. Mutombo, I. Swart und P. Jelínek, *Mapping the electrostatic force field of single molecules from high-resolution scanning probe images*, Nature Communications **7**, 11560 (2016).
- [37] J. Peng, J. Guo, P. Hapala, D. Cao, R. Ma, B. Cheng, L. Xu, M. Ondráček, P. Jelínek, E. Wang und Y. Jiang, *Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy*, Nature Communications **9**, 122 (2018).
- [38] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber und E. Weibel, *7×7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Physical Review Letters **50**, 120 (1983).
- [39] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi, *Structure analysis of Si(111)- 7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*, Surface Science **164**, 367 (1985).
- [40] *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, Florida, Vereinigte Staaten von Amerika (u.a.) (2009).
- [41] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Physical Review B **31**, 805 (1985).
- [42] J. Bardeen, *Tunnelling from a Many-Particle Point of View*, Physical Review Letters **6**, 57 (1961).
- [43] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford University Press, Inc., New York, Vereinigte Staaten von Amerika (1993).

- [44] L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke und M. Persson, *High-Resolution Molecular Orbital Imaging Using a p-Wave STM Tip*, Physical Review Letters **107**, 086101 (2011).
- [45] C. J. Chen, *Tunneling matrix elements in three-dimensional space: The derivative rule and the sum rule*, Physical Review B **42**, 8841 (1990).
- [46] R. Wiesendanger, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Methods and Applications*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England (u.a) (1998).
- [47] J. H. Coombs und J. B. Pethica, *Properties of vacuum tunneling currents: Anomalous barrier heights*, IBM Journal of Research and Development **30**, 455 (1986).
- [48] J. M. Soler, A. M. Baro, N. García und H. Rohrer, *Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface*, Physical Review Letters **57**, 444 (1986).
- [49] U. Dürig, J. K. Gimzewski und D. W. Pohl, *Experimental Observation of Forces Acting during Scanning Tunneling Microscopy*, Physical Review Letters **57**, 2403 (1986).
- [50] D. Tabor und R. H. S. Winterton, *The Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces*, Proceedings of the Royal Society A **312**, 435 (1969).
- [51] G. M. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang, *Atomic Force Microscopy: General Principles and a New Implementation*, Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation 1307 (1987).
- [52] N. A. Burnham und R. J. Colton, *Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope*, Journal of Vacuum Science & Technology A **7**, 2906 (1989).
- [53] F. J. Giessibl, *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*, Physical Review B **56**, 16010 (1997).
- [54] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, Journal of Applied Physics **61**, 4723 (1987).
- [55] M. Lee und W. Jhe, *General Theory of Amplitude-Modulation Atomic Force Microscopy*, Physical Review Letters **97**, 036104 (2006).

- [56] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, Surface Science **290**, L688 (1993).
- [57] F. J. Giessibl, *A direct method to calculate tip-sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy*, Applied Physics Letters **78**, 123 (2001).
- [58] Ph. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, Physical Review **34**, 57 (1929).
- [59] F. J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher und J. Mannhart, *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*, Applied Surface Science **140**, 352 (1999).
- [60] K. Kobayashi, H. Yamada und K. Matsushige, *Frequency noise in frequency modulation atomic force microscopy*, Review of Scientific Instruments **80**, 043708 (2009).
- [61] P. Günther, U. Ch. Fischer und K. Dransfeld, *Scanning near-field acoustic microscopy*, Applied Physics B **48**, 89 (1989).
- [62] K. Karraï und R. D. Grober, *Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes*, Ultramicroscopy **61**, 197 (1995).
- [63] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann und K. Ensslin, *A low-temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields*, Review of Scientific Instruments **70**, 2765 (1999).
- [64] O. Wolter, Th. Bayer und J. Greschner, *Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology B **9**, 1353 (1991).
- [65] M. Schneiderbauer, D. Wastl und F. J. Giessibl, *qPlus magnetic force microscopy in frequency-modulation mode with millihertz resolution*, Beilstein Journal of Nanotechnology **3**, 174 (2012).
- [66] F. Pielmeier und F. J. Giessibl, *Spin Resolution and Evidence for Superexchange on NiO(001) Observed by Force Microscopy*, Physical Review Letters **110**, 266101 (2013).
- [67] Statek Corporation, qPlus custom $L = L_0$, Orange, Kalifornien, Vereinigte Staaten von Amerika.

- [68] G. Gautschi, *Piezoelectric sensorics: force, strain, pressure, acceleration and acoustic emission sensors, materials and amplifiers*, Springer, Berlin (u.a.) (2002).
- [69] G. Meyer und N. M. Amer, *Novel optical approach to atomic force microscopy*, Applied Physics Letters **53**, 1045 (1988).
- [70] F. Huber und F. J. Giessibl, *Low noise current preamplifier for qPlus sensor deflection signal detection in atomic force microscopy at room and low temperatures*, Review of Scientific Instruments **88**, 073702 (2017).
- [71] F. Huber, *Atomar aufgelöste Messung der lokalen Austrittsarbeit mit kombinierter Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie*, Masterarbeit, Universität Regensburg (2013).
- [72] Z. Majzik, M. Setvín, A. Bettac, A. Feltz, V. Cháb und P. Jelínek, *Simultaneous current, force and dissipation measurements on the Si(111) 7×7 surface with an optimized qPlus AFM/STM technique*, Beilstein Journal of Nanotechnology **3**, 249 (2012).
- [73] L. Nony, F. Bocquet, F. Para und Ch. Loppacher, *Frequency shift, damping, and tunneling current coupling with quartz tuning forks in noncontact atomic force microscopy*, Physical Review B **94**, 115421 (2016).
- [74] A. J. Weymouth, Th. Wutscher, J. Welker, Th. Hofmann und F. J. Giessibl, *Phantom Force Induced by Tunneling Current: A Characterization on Si(111)*, Physical Review Letters **106**, 226801 (2011).
- [75] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder und P. Hyldgaard, *Site Determination and Thermally Assisted Tunneling in Homogenous Nucleation*, Physical Review Letters **91**, 206102 (2003).
- [76] N. N. Negulyaev, V. S. Stepanyuk, L. Niebergall, P. Bruno, W. Auwärter, Y. Pennec, G. Jahnz und J. V. Barth, *Effect of strain relaxations on heteroepitaxial metal-on-metal island nucleation and superlattice formation: Fe on Cu(111)*, Physical Review B **79**, 195411 (2009).
- [77] M. Emmrich, *Subatomare Auflösung auf Adatomen und kraftfeldabhängige laterale Manipulation mit einem eigenentwickelten Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2015).
- [78] M. Schneiderbauer, *Aufbau eines Tieftemperatur-Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskops und Messung elektrischer Multipolkräfte im Piconewton-Bereich*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2014).

- [79] SPECS Zurich GmbH, Nanonis BP5, OC4, HVA4 und HVS4, Zürich, Schweiz.
- [80] J. Repp, *private Kommunikation* (2017).
- [81] M. F. Crommie, Ch. P. Lutz und D. M. Eigler, *Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*, Nature **363**, 524 (1993).
- [82] R. K. Tiwari, D. M. Otálvaro, Ch. Joachim und M. Saeys, *Origin of the contrast inversion in the STM image of CO on Cu(111)*, Surface Science **603**, 3286 (2009).
- [83] J. Kessler und F. Thieme, *Chemisorption of CO on differently prepared Cu(111) surfaces*, Surface Science **67**, 405 (1977).
- [84] S. Ishi, Y. Ohno und B. Viswanathan, *An overview on the electronic and vibrational properties of adsorbed CO*, Surface Science **161**, 349 (1985).
- [85] J. P. Ibe, P. P. Bey, S. L. Brandow, R. A. Brizzolara, N. A. Burnham, D. P. DiLella, K. P. Lee, C. R. K. Marrian und R. J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, Journal of Vacuum Science & Technology A **8**, 3570 (1990).
- [86] A. J. Melmed, *The art and science and other aspects of making sharp tips*, Journal of Vacuum Science & Technology B **9**, 601 (1991).
- [87] J. Berwanger, F. Huber, F. Stilp und F. J. Giessibl, *Lateral manipulation of single iron adatoms by means of combined atomic force and scanning tunneling microscopy using CO-terminated tips*, Physical Review B **98**, 195409 (2018).
- [88] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*, Physical Review Letters **80**, 2004 (1998).
- [89] U. Dürig, *Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy*, Applied Physics Letters **75**, 433 (1999).
- [90] B. Gotsmann, B. Anczykowski, C. Seidel und H. Fuchs, *Determination of tip-sample interaction forces from measured dynamic force spectroscopy curves*, Applied Surface Science **140**, 314 (1999).
- [91] U. Dürig, *Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy*, Applied Physics Letters **76**, 1203 (2000).
- [92] U. Dürig, *Interaction sensing in dynamic force microscopy*, New Journal of Physics **2**, 5 (2000).

- [93] H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, A. Schwarz und R. Wiesendanger, *Determination of Tip-Sample Interaction Potentials by Dynamic Force Spectroscopy*, Physical Review Letters **83**, 4780 (1999).
- [94] J. E. Sader und S. P. Jarvis, *Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy*, Applied Physics Letters **84**, 1801 (2004).
- [95] J. Welker, E. Illek und F. J. Giessibl, *Analysis of force-deconvolution methods in frequency-modulation atomic force microscopy*, Beilstein Journal of Nanotechnology **3**, 238 (2012).
- [96] The MathWorks Inc., MATLAB R2016a, Natick, Massachusetts, Vereinigte Staaten von Amerika.
- [97] P. C. Hansen, *Numerical tools for analysis and solution of Fredholm integral equations of the first kind*, Inverse Problems **8**, 849 (1992).
- [98] J. Hadamard, *Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique*, Princeton University Bulletin **13**, 49 (1902).
- [99] M. Richter, *Inverse Probleme*, Springer, Berlin (u.a.) (2015).
- [100] G. Doetsch, *Einführung in Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation: Ein Lehrbuch für Studierende der Mathematik, Physik und Ingenieurwissenschaft*, Birkhäuser, Basel (u.a.) (1976).
- [101] O. E. Dagdeviren, Ch. Zhou, E. I. Altman und U. D. Schwarz, *Quantifying Tip-Sample Interactions in Vacuum Using Cantilever-Based Sensors: An Analysis*, Physical Review Applied **9**, 044040 (2018).
- [102] The MathWorks Inc., *Smoothing Splines*, <https://de.mathworks.com/help/curvefit/smoothing-splines.html> (aufgerufen am 23.10.2018).
- [103] H. Hölscher, S. M. Langkat, A. Schwarz und R. Wiesendanger, *Measurement of three-dimensional force fields with atomic resolution using dynamic force spectroscopy*, Applied Physics Letters **81**, 4428 (2002).
- [104] B. J. Albers, T. C. Schwendemann, M. Z. Baykara, N. Pilet, M. Liebmann, E. I. Altman und U. D. Schwarz, *Three-dimensional imaging of short-range chemical forces with picometre resolution*, Nature Nanotechnology **4**, 307 (2009).
- [105] National Instruments Germany GmbH, LabVIEW 2013, München.

- [106] J. Licha, *Implementierung einer Driftkorrektur für subatomar aufgelöste 3D-Rastersondenspektroskopie*, Bachelorarbeit, Universität Regensburg (2013).
- [107] J. Welker, *Höchstauflösende Kraftmikroskopie mit subatomar definierten Bindungszuständen*, Doktorarbeit, Universität Regensburg (2012).
- [108] A. Sweetman und A. Stannard, *Uncertainties in forces extracted from non-contact atomic force microscopy measurements by fitting of long-range background forces.*, Beilstein Journal of Nanotechnology **5**, 386 (2014).
- [109] M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff und H.-J. Güntherodt, *Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces*, Science **291**, 2580 (2001).
- [110] S. Hu, Z. Zhou und B. E. Robertson, *Consistent approaches to van der Waals radii for the metallic elements*, Zeitschrift für Kristallographie **224**, 375 (2009).
- [111] M. Gajdoš und J. Hafner, *CO adsorption on Cu(111) and Cu(001) surfaces: Improving site preference in DFT calculations*, Surface Science **590**, 117 (2005).
- [112] A. J. Weymouth, Th. Hofmann und F. J. Giessibl, *Quantifying Molecular Stiffness and Interaction with Lateral Force Microscopy*, Science **343**, 1120 (2014).
- [113] G. Kresse und J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Physical Review B **47**, 558 (1993).
- [114] G. Kresse und J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Physical Review B **54**, 11169 (1996).
- [115] G. Kresse und J. Furthmüller, *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, Computational Materials Science **6**, 15 (1996).
- [116] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters **77**, 3865 (1996).
- [117] P. E. Blöchl, *Projector augmented-wave method*, Physical Review B **50**, 17953 (1994).
- [118] G. Kresse und D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Physical Review B **59**, 1758 (1999).

- [119] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich und H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, The Journal of Chemical Physics **132**, 154104 (2010).
- [120] J. C. Cuevas und E. Scheer, *Molecular Electronics: An Introduction To Theory and Experiment*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapur (u.a.) (2017).
- [121] M. Ternes, Ch. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, F. J. Giessibl und A. J. Heinrich, *The Force Needed to Move an Atom on a Surface*, Science **319**, 1066 (2008).
- [122] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel und C. T. Foxon, *Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas*, Physical Review Letters **60**, 848 (1988).
- [123] Z. Sun, M. P. Boneschanscher, I. Swart, D. Vanmaekelbergh und P. Liljeroth, *Quantitative Atomic Force Microscopy with Carbon Monoxide Terminated Tips*, Physical Review Letters **106**, 046104 (2011).
- [124] A. J. Weymouth, *Non-contact lateral force microscopy*, Journal of Physics: Condensed Matter **29**, 323001 (2017).
- [125] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán und S. Alvarez, *Covalent radii revisited*, Dalton Transactions 2832 (2008).
- [126] F. Stilp, *Aufbau von Clustern aus einzelnen Eisenatomen und deren Charakterisierung mit einem Tieftemperatur-Rastersondenmikroskop mit CO-terminierter Spitze*, Bachelorarbeit, Universität Regensburg (2018).
- [127] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon und G. Meyer, *Bond-order discrimination by atomic force microscopy.*, Science **337**, 1326 (2012).
- [128] R. Smoluchowski, *Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals*, Physical Review **60**, 661 (1941).
- [129] A. Biedermann, W. Rupp, M. Schmid und P. Varga, *Coexistence of fcc- and bcc-like crystal structures in ultrathin Fe films grown on Cu(111)*, Physical Review B **73**, 165418 (2006).

- [130] R. Pérez, M. C. Payne, I. Štich und K. Terakura, *Role of Covalent Tip-Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces*, Physical Review Letters **78**, 678 (1997).
- [131] Th. Hofmann, F. Pielmeier und F. J. Giessibl, *Chemical and Crystallographic Characterization of the Tip Apex in Scanning Probe Microscopy*, Physical Review Letters **112**, 066101 (2014).